

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

Desarrollo y optimización de láminas delgadas de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ con $x \leq 0.4$ para aplicaciones fotovoltaicas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Sofía Martín González

Directora

Cecilia Guillén Arqueros

Madrid, 2014

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



Desarrollo y optimización de láminas delgadas de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ con $x \leq 0.4$ para aplicaciones fotovoltaicas.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

Sofía Martín González

Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)
Junio 2014



GOBIERNO
DE ESPAÑA
MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales

Desarrollo y optimización de láminas delgadas de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ con $x \leq 0.4$ para aplicaciones fotovoltaicas.

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

Sofía Martín González
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)

Directora:
Dra. Cecilia Guillén Arqueros
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)

*A mis padres
mi hermana y Álvaro*

Agradecimientos

Quisiera mostrar mi gratitud a todas las personas que de una forma u otra han contribuido a que este trabajo haya salido adelante.

En primer lugar a mi directora, la Dra. Cecilia Guillén Arqueros, por sus consejos, dedicación, comprensión, y en definitiva, por haberme ayudado tanto durante este tiempo.

Al grupo de *Materiales y dispositivos policristalinos de lámina delgada* del CIEMAT, por poner a mi disposición los medios necesarios para la realización de esta tesis, así como por las horas de trabajo compartidas y los intercambios de opiniones que enriquecen tanto. A la unidad de Energía Fotovoltaica, y en especial a D. Faustino Chenlo, por el esfuerzo invertido para que todo siga adelante.

Al departamento de Materiales de la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, por facilitar todos los trámites para la presentación de esta tesis. Al Northumbria Photovoltaics Applications Centre (NPAC) de la Universidad de Northumbria (UK), por acogerme en su grupo y poner todos sus medios y conocimientos a mi alcance. A Julián, Yolanda y Carlos, por las medidas de XRD, EDX y SEM y soporte técnico que me han proporcionado. Al grupo de *Materiales avanzados* de IREC, por su aportación en los dispositivos y las medidas realizadas.

A los amigos que han estado interesándose por cómo me salían las magdalenas del horno, y en especial al grupo del CIEMAT, mis amigos de Madrid: a José y David por los momentos inolvidables de palmeritas y té, a Juan por enseñarme los intrínfulis del CIAS, a Eli, Bea y Marta por tantos ratos de cháchara, a los del 42, Pepín, Cristóbal, María, Fran, Ingrid, Rafa, Irene... a mis piruletilas Ana y Ceci y todos los demás del lado *no guay*: Natalia, Vane, Henar, Nay, Bober... gracias porque sois el mejor recuerdo que me llevo del CIEMAT.

Por último, mi mayor agradecimiento a las personas que han estado desde el principio a mi lado: a mis padres, mi hermana, y Álvaro. Por haber confiado en las decisiones que he tomado, apoyándome a cada paso. Porque gracias a ellos soy quien soy y he llegado hasta aquí.

Índice general

Abstract	ix
I Introducción y Procedimiento Experimental	1
1. Introducción	3
1.1. Energía solar fotovoltaica	3
1.1.1. Célula fotovoltaica y espectro solar	4
1.1.2. Tecnologías fotovoltaicas	7
1.2. Células solares de lámina delgada	9
1.2.1. Sustratos	10
1.2.2. Contacto posterior	11
1.2.3. Absorbente	12
1.2.4. Ventana	12
1.2.5. Contacto superior	13
1.3. Absorbentes calcopirita	14
1.3.1. Estructura cristalina, diagrama de fases y composición	15
1.3.2. Estructura electrónica de bandas	19
1.3.3. Propiedades eléctricas	23
1.3.4. Propiedades ópticas	26
1.3.5. Rutas de formación	28
1.4. Técnicas de fabricación del absorbente calcopirita	31
1.4.1. Métodos directos	31
1.4.2. Métodos secuenciales	33
1.5. Objetivos y motivación	35
2. Procedimiento experimental	37
2.1. Preparación	37

2.1.1.	Depósito de los precursores metálicos por evaporación	37
2.1.2.	Tratamiento térmico-selenización	42
2.1.3.	Tratamiento químico	44
2.1.4.	Aplicación en heterouniones	45
2.2.	Caracterización	45
2.2.1.	Caracterización óptica	46
2.2.2.	Caracterización estructural	48
2.2.3.	Caracterización morfológica	51
2.2.4.	Análisis de composición	53
2.2.5.	Caracterización eléctrica	55
II	Resultados y Discusión	59
3.	Secuencia precursora y temperatura de selenización	61
3.1.	Composición y propiedades estructurales	62
3.2.	Propiedades ópticas	70
3.3.	Morfología	75
3.4.	Perfil de composición	79
3.5.	Discusión	83
4.	Proporciones atómicas de precursores	85
4.1.	Composición y propiedades estructurales	86
4.2.	Propiedades ópticas	99
4.3.	Morfología	106
4.4.	Discusión	106
5.	Contacto metálico posterior	109
5.1.	Contacto posterior: molibdeno	110
5.1.1.	Propiedades estructurales	110
5.1.2.	Propiedades ópticas	115
5.2.	Absorbente CIAS sobre láminas de molibdeno	117
5.2.1.	Propiedades estructurales	117
5.2.2.	Propiedades ópticas	121
5.2.3.	Composición y morfología	122
5.3.	Discusión	123

6. Interacción entre capas: metal-absorbente	127
6.1. Propiedades estructurales	128
6.2. Propiedades ópticas y eléctricas	134
6.3. Composición y morfología	137
6.4. Discusión	139
Apéndices	143
A. Heterouniones	145
A.1. Heterouniones con ventana de ZnS	146
A.2. Heterouniones con ventanas de In_2S_3 y CdS	149
A.3. Discusión	152
B. Publicaciones y Contribuciones a Congresos	153
B.1. Publicaciones internacionales	153
B.2. Contribuciones en congresos internacionales	153
III Conclusiones/Conclusions	155
Bibliografía	165

Abstract

Introduction and Goals

Photovoltaics for terrestrial applications demands today, despite its high technological development, an improvement in performance coupled with a substantial reduction in device costs. In this sense $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS) is currently receiving the most attention as a thin film photovoltaic absorber since it yields the most efficient solar cell devices both on small and large area devices. However there are other options available in the $CuInSe_2$ (CIS) chalcopyrite material, less studied until now, which appear as good alternatives to this compound. Among them, the partial substitution of indium by aluminium presents great advantages: the aluminium is more abundant and therefore less expensive than gallium or indeed indium. Besides, for equivalent substitution, aluminium produces a larger band gap change in CIS than Ga due to the smaller size of the Al atom. Thus, the $Cu(In, Al)Se_2$ (CIAS) compound allows the adjustment of the energy band gap from $E_g=1.0$ eV ($CuInSe_2$) to $E_g=2.7$ eV ($CuAlSe_2$), allowing its use in single and multi-junction solar cells. The optimum band gap for terrestrial applications, i.e. 1.4 eV, can be achieved with less Al substitution than Ga, causing less variation in the lattice spacing of CIS structure. Furthermore, in spite of the disorder of the lattice induced by Al incorporation in the CIS lattice, the defects introduced are not as deep as the ones reported in CIGS, which are known to limit the solar cell efficiency in high-Ga content CIGS devices. Due to the limited experimental development focused on $Cu(In, Al)Se_2$ compound and its promising performance as absorber, this material has been studied in depth in the present research.

Experimental details

The main goals in this study have been the optimization of both the preparation process and the characteristics of chalcopyrite thin films of $Cu(In, Al)Se_2$ (with $0.0 \leq x \leq 0.4$ and

thickness of $\approx 1\mu\text{m}$). To do this the preparation has been carried out by a 2-stage process. First step consists on the evaporation of stacked metals onto bared or Mo-coated soda-lime glass. These evaporations were carried out in a single deposition system by e-beam evaporation of Cu and In and thermal evaporation of Al. The individual layer thicknesses were controlled by quartz crystal microbalance monitoring and adjusted to obtain the desired metallic proportions. In the second step, the precursor layers and elemental selenium were put together within a partially closed graphite box which was loaded in a quartz tube furnace for selenization at different temperatures under an Ar flux that remains constant throughout the process.

Drawing upon prior knowledge acquired in our laboratory in the analogous preparation of CIGS absorbers, it was decided to set some optimized variables in previous studies and limit the influence of other parameters specific to the formation of the CIAS compound. The optical, structural, morphological and electrical characterization carried out of the obtained samples has allowed to relate the properties of the compound with the experimental parameters such as the precursors composition ratio and their sequence in the evaporated stack, the selenization temperature and the consequences of the introduction of the Mo back-contact under the absorber.

Results and Conclusions

It was observed that the position of the evaporated Al layer in the precursor stack sequence determines its final distribution in the depth profile of the selenized film, finding that a precursors sequence with Al on top of the stack (*SLG/In/Cu/In/Al*) lets the formation of a single phase CIAS compound with homogeneous distribution of the atomic ratio of metals, while the evaporation of Al in a more internal position of the stack promotes the formation of multiphases with various Al contents. On the other hand, the evaporated Cu ratio has emerged as a crucial parameter concerning the production of CIAS single phase, that only takes place with a precise adjustment evaporated $1.2 < \text{Cu/In} < 1.5$. A lower ratio does not allow an effective Al incorporation in the chalcopyrite lattice, and a higher ratio promotes the persistence of *CuSe* secondary phases that damage the film performance. Regarding to the selenization temperature, it was found that the formation of the quaternary CIAS begins at 500°C , but it is necessary to rise the temperature to $520\text{-}540^\circ\text{C}$ to achieve single phase CIAS. With respect to the substrate, the incorporation of a Mo back contact between the absorber and the glass substrate results in significant changes in the selenization process, which depend on the reactivity and permeability to Se

of the Mo underlayer. A Mo layer with predominant *fcc* structure slightly modifies CIAS crystallization pathway, whereas Mo substrate with a predominant *bcc* structure uses up the Se present in the sample during the $MoSe_2$ formation, complicating CIAS formation. This behavior can be prevented by using an Al interlayer, between the Mo and the absorber. This limits the Se consumption, promoting an effective Al incorporation. Finally, CIAS layers were tested as heterojunctions absorbers, showing photovoltaic activity with promising results.

Parte I

Introducción y Procedimiento Experimental

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energía solar fotovoltaica

El continuo aumento del consumo energético a escala mundial, debido principalmente al rápido crecimiento de la industrialización y población, sumado a la necesidad de encontrar fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente no ligadas a la emisión de CO₂, ha llevado a la investigación de fuentes de energía alternativas, entre las que destaca la fotovoltaica.

La Tierra recibe una energía anual de 1018 kWh del Sol, lo que es aproximadamente 20000 veces más que el presente consumo anual de energía en el mundo [1]. Es fácil calcular que si se pudiera ocupar un 1 % de la superficie terrestre total con dispositivos con una eficiencia del 10 %, se podrían llegar a generar alrededor de 25TW [2]. La energía solar resulta por tanto una atractiva fuente alternativa, inacabable y libre de contaminación, que además se presenta como un interesante suministro para el autoabastecimiento de regiones dependientes energéticamente.

Los métodos de utilización de la energía solar pueden ser, de manera somera, divididos en dos categorías: térmica y fotovoltaica. Los sistemas térmicos convierten la radiación solar en energía térmica, que se usa directamente o se convierte en electricidad. Los sistemas fotovoltaicos convierten directamente la energía solar en electricidad dentro de los dispositivos denominados células solares.

El efecto fotovoltaico fue descubierto por primera vez por Becquerel en 1839, quien observó la aparición de una diferencia de potencial bajo la incidencia de luz sobre un electrodo en una solución de electrolito. No obstante la primera célula solar moderna tuvo que esperar hasta 1954, cuando Chapin *et al.* presentaron un dispositivo fotovoltaico de silicio cristalino con una eficiencia del 6 % [3]. Durante los primeros años de investigación

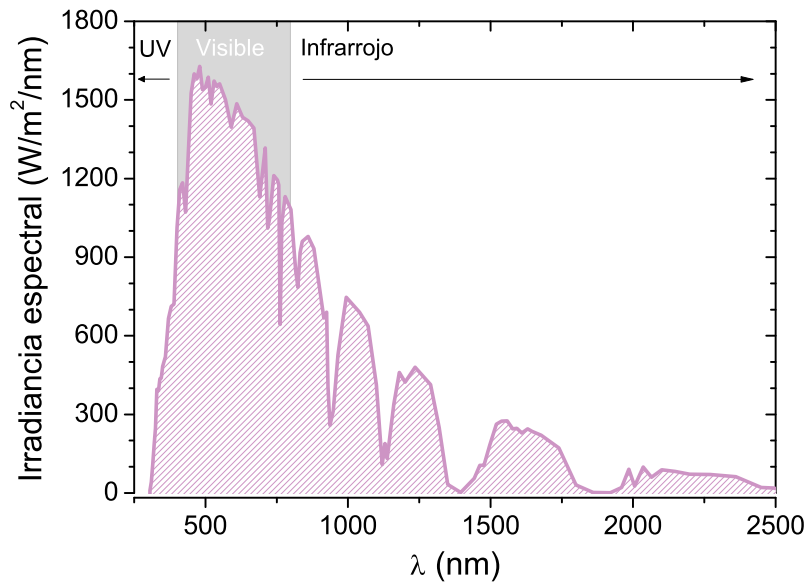


Figura 1.1: Espectro de irradiancia solar para AM1.5

la motivación para el desarrollo de estos dispositivos fue su aplicación como fuente suministradora de energía para los satélites espaciales. De hecho en la actualidad los módulos fotovoltaicos continúan siendo su principal fuente de potencia. Sin embargo el uso de la fotovoltaica para aplicaciones terrestres demanda una mejora del rendimiento sumado a una sustancial reducción de los costes, principalmente de los materiales semiconductores constituyentes. Las células solares de lámina delgada (*thin film solar cells*) sólo requieren una pequeña cantidad de materiales semiconductores, por lo que ésta puede ser una opción adecuada para la producción de energía a bajo coste.

1.1.1. Célula fotovoltaica y espectro solar

El efecto fotoeléctrico consiste en la generación de un par electrón(e^-)-hueco(h^+) debida a la absorción de un fotón por un material semiconductor, que en el caso de las células solares será denominado *absorbente*. Sin embargo, este principio ha de verse reforzado por contactos selectivos para formar una célula solar eficiente, puesto que una vez generados los pares e^-h^+ , lo más sencillo es que éstos se recombinen y no generen una corriente eléctrica, produciendo además calentamiento en el semiconductor tras su exposición a la radiación solar. Para fabricar un dispositivo eficiente resulta necesario unir un semiconductor tipo p y otro tipo n , de manera que se construya una unión pn : el semiconductor tipo p actúa como un contacto selectivo para los huecos generados, impidiendo el paso a los electrones. De manera análoga la región tipo n actúa como contacto selectivo para los electrones. La

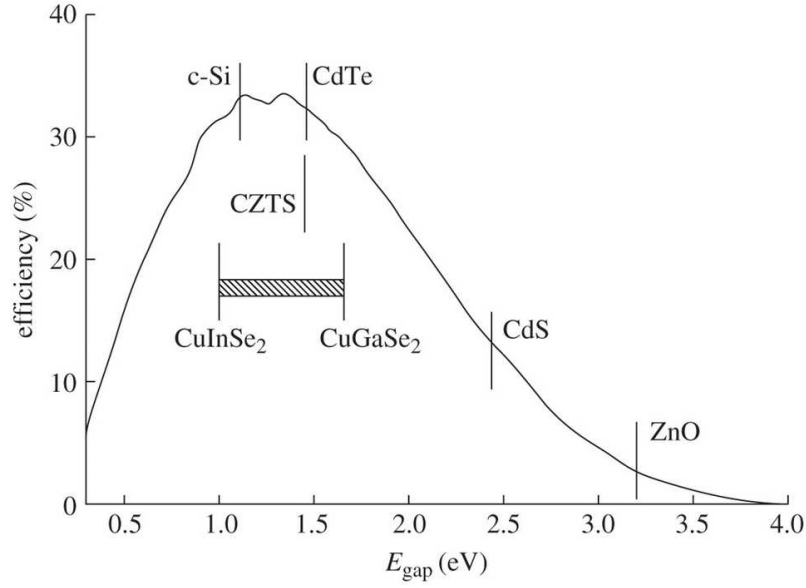


Figura 1.2: Máxima eficiencia teórica para células solares bajo iluminación AM1.5 sin concentración en función del gap del semiconductor absorbente [2]. Se indican con marcas verticales los valores de E_g de algunos de los semiconductores más utilizados (CZTS: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).

colocación de una resistencia de carga externa conectada a las dos zonas a través de unos contactos eléctricos permitirá la circulación de la corriente, haciendo que la célula funcione como un generador fotovoltaico.

El diseño de una célula solar exige el control de numerosos aspectos intrínsecos en el propio dispositivo, como la correcta formación de la unión pn , los procesos de recombinación, pérdidas por resistencias internas, recolección de los fotoportadores, etc. No obstante, los parámetros más importantes que describen el funcionamiento y permiten la comparación entre células son, esquemáticamente, los siguientes:

- *Corriente de cortocircuito*, J_{sc} . Es la corriente que se extrae de la célula cuando la tensión entre sus bornes es cero. Constituye la máxima corriente que se puede obtener de la célula solar.
- *Tensión de circuito abierto*, V_{oc} . Es la tensión para la cual los procesos de recombinación igualan a los de generación y por tanto la corriente que se extrae de la célula es nula. Constituye la máxima tensión que puede obtenerse de una célula solar.
- *Potencia máxima*, P_{max} . La potencia que se extrae de la célula se define como $P = IV$.

En el punto en el que se obtenga P_{max} , se definirán los valores de corriente y voltaje como I_{max} y V_{max} .

- *Factor de Forma, FF*. Este concepto aparece para facilitar la descripción del punto de máxima potencia, de manera que: $P_{max} = I_{sc}V_{oc}FF$. El máximo valor que este parámetro puede tomar es 1. Cuanto mejor sea el comportamiento de la célula, mayor será este valor.
- *Eficiencia, η* . Es el parámetro que se suele utilizar para definir el funcionamiento de una célula. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la célula y la potencia de la luz que incide sobre ella:

$$\eta(\%) = 100 \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{AP_{sol}} \quad (1.1)$$

donde P_{sol} es la potencia luminosa por unidad de área que se recibe del Sol, y A es el área de la célula.

Como se ve reflejado en la definición de la eficiencia, en el diseño de la célula solar se buscará el máximo aprovechamiento de la radiación recibida por el Sol. Con este fin se tratará de encontrar un *absorbente* con un gap óptico, E_g , que se acople lo máximo posible al espectro solar, cuya distribución se muestra en la Figura 1.1. Este espectro se puede aproximar al del cuerpo negro a temperatura de 6000 K. Se ha de tener en cuenta que la radiación solar se ve atenuada a medida que pasa a través de la atmósfera debido a la dispersión que se produce en las moléculas del aire, partículas de polvo y la absorción por parte del ozono, CO_2 y H_2O . El alcance de la atenuación del haz de radiación depende de la longitud del camino del rayo a través de la atmósfera y se expresa en términos de la masa del aire (AM). Los patrones del espectro solar comúnmente utilizados para especificar la eficiencia de las células terrestres son tanto los espectros globales AM1 ($100mW/cm^2$) como AM1.5 ($85mW/cm^2$). El AM0 ($135mW/cm^2$) o espectro solar en el espacio (extraterrestre) es más rico en ultravioleta que el espectro solar terrestre. El acoplamiento a dicho espectro solar se hará buscando el máximo aprovechamiento, a fin de minimizar las pérdidas debidas a la no utilización de los fotones con energía menor a la del gap así como el desaprovechamiento de la energía en exceso de aquellos fotones con energía mayor que E_g . Por medio de cálculos extraídos a partir de las propiedades ideales del material y modelos ideales de la unión se ha logrado establecer una relación entre la eficiencia teórica y el gap del semiconductor encontrándose una eficiencia máxima en torno a 1.4 eV [4], como se muestra en la Figura 1.2.

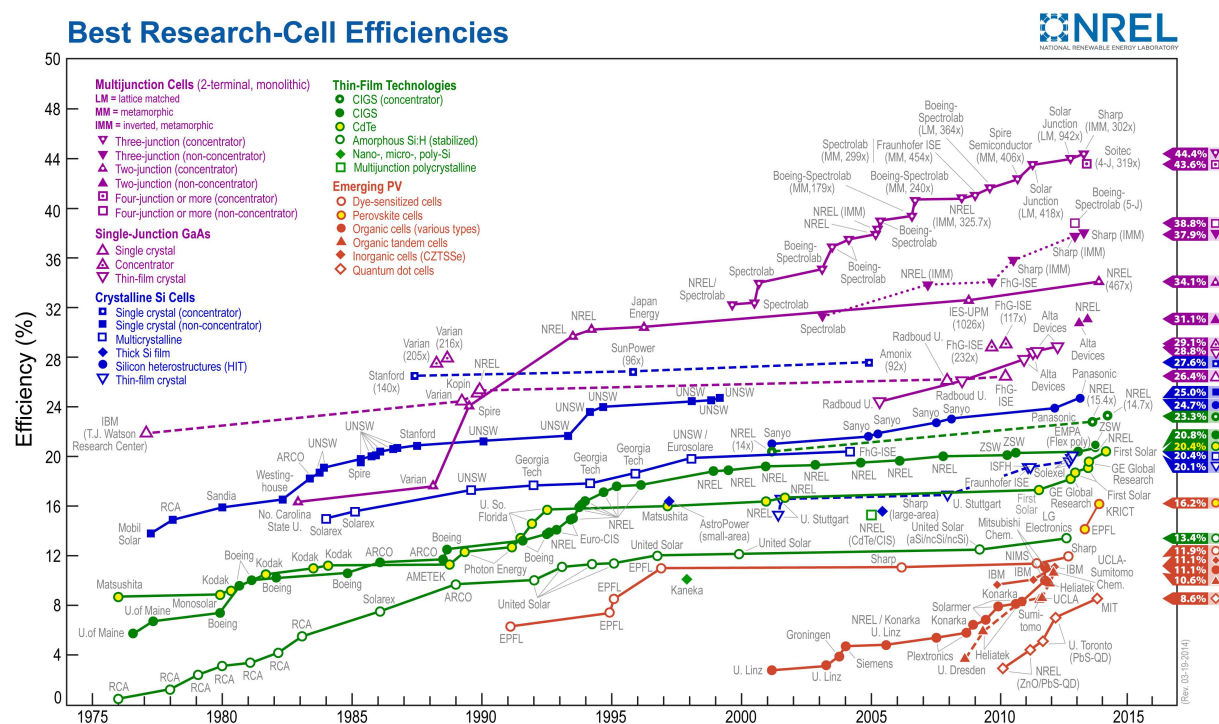


Figura 1.3: Evolución de los valores récord de eficiencia de distintas células fotovoltaicas a escala de laboratorio durante los últimos cuarenta años [5].

1.1.2. Tecnologías fotovoltaicas

En la Figura 1.3 se muestra la historia de las células de máxima eficiencia medidas por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) para las tecnologías dominantes y algunas emergentes. La comparación de estos valores con los máximos valores alcanzables teóricamente puede dar una idea inicial de la madurez tecnológica del sistema. Las eficiencias de laboratorio son factores decisivos en la transferencia de una tecnología a la producción industrial a gran escala. Aspectos tales como la facilidad de producción, disponibilidad de materiales, estabilidad a largo plazo, factores medioambientales y la situación de mercado son, por supuesto, otras consideraciones importantes.

De la figura citada anteriormente se pueden extraer varios aspectos destacables: en primer lugar, se observa que todas las tecnologías muestran una relativa mejora en su funcionamiento a lo largo del tiempo, lo cual anima a continuar con la investigación en tecnologías que a día de hoy no presentan aún destacables eficiencias. Se extrae por otro lado también que, aunque haya tecnologías como el Si cristalino o las células electroquímicas que parecen haber llegado a su límite, siguen produciéndose mejoras. En segundo lugar cabe destacar el notable impacto de los dispositivos multiunión, que permiten superar las

eficiencias límites extraídas del modelo Shockley-Queisser [4].

En la imagen se observa también una extensa trayectoria de las células solares de lámina delgada (representadas en verde) que han tenido siempre un papel importante en la búsqueda de soluciones fotovoltaicas de bajo coste. Aunque la tecnología emergió al mismo tiempo que la del silicio cristalino, el desarrollo de ambas no ha alcanzado todavía un estado comparable. Esto es debido al limitado soporte tecnológico disponible para muchas opciones de lámina delgada, que resulta muy escaso comparado con el enorme desarrollo existente en el área del silicio cristalino, material de electrónica por excelencia. No se espera que en un futuro próximo las células solares de lámina delgada policristalinas reemplacen a las basadas en obleas de silicio, pero sí que complementen al silicio cristalino, que tiene aún posibilidades de mejorar, por ejemplo mediante la producción de células cristalinas de heteroestructura.

Dentro de las células solares de lámina delgada, los dispositivos basados en absorbentes de $CuInSe_2$ (denominadas *tipo CIS*) y semiconductores derivados (*tipo CIGS* cuando se sustituye parte del In por Ga y/o Se por S) han emergido como una brillante opción debido a las ventajas que presentan y que se analizarán en detalle más adelante: se trata de semiconductores de gap directo con un elevado coeficiente de absorción óptica, aspecto que hace posible utilizar capas finas de absorbente, reduciendo de este modo el consumo de material y el tiempo de retorno de energía (el tiempo que tarda la célula en recuperar la energía empleada en su producción). Además, por lo general, pueden ser depositados como tipo *p* o tipo *n* y resultan compatibles con otros semiconductores ampliamente utilizados en este tipo de dispositivos, como CdS, ZnS o ITO ($In_2O_3 : Sn$), debido a su afinidad electrónica y tipos de redes cristalinas que encajan bien minimizando la densidad de estados en las intercaras [6].

En la sustitución del In por otros elementos de su misma columna en la tabla periódica para formar derivados cuaternarios del CIS, el Ga es por ahora el elemento con mejores resultados y más ampliamente estudiado. Sin embargo la sustitución parcial de In por Al presenta ciertas ventajas frente al Ga: el aluminio es más abundante, y por tanto más barato. Además, para una sustitución equivalente, el aluminio produce un mayor ensanchamiento del gap debido al menor tamaño del átomo de Al. De hecho la adición de Al permite un ajuste entre valores de 1.0 - 2.7 eV (ver sección 1.3.4) permitiendo su uso en células de multiunión [7]. Se puede alcanzar el óptimo valor de energía de gap, de 1.4 eV [8] con una menor sustitución de In por Al que por Ga, lo que produce menos desorden en la red de CIS [9]. Además, a pesar del desorden que puede ocasionar la incorporación del Al en la matriz del CIS, los defectos introducidos no son tan profundos como los detectados en CIGS, los cuales es bien sabido que limitan la eficiencia de los dispositivos de CIGS con

elevado contenido en Ga [10].

1.2. Células solares de lámina delgada

Se consideran tecnologías fotovoltaicas de lámina delgada a todas aquellas células y módulos en los que la capa activa o **absorbente** tiene un espesor de unas pocas micras. El éxito de los módulos de lámina delgada se debe a su flexibilidad, que permite una rápida adaptación a los diferentes requisitos técnicos y aspectos de diseño demandados en el mercado. La mayor parte de las células de lámina delgada están basadas en estructuras de heterounión.

La heterounión es una intercara formada por dos semiconductores de distinto tipo que cuentan con distintas energías de gap: un semiconductor con un gap pequeño al que se denomina *absorbente* (generalmente de tipo p), en el cual tiene lugar la absorción óptica; y un semiconductor con una energía de gap más elevada, conocido como *ventana* (generalmente de tipo n), que es altamente transparente a la radiación solar. Hay dos tipos de configuraciones posibles: la configuración de *superestrato*, en la que se deposita la capa absorbente sobre la ventana, y la configuración de *sustrato*, en la que se prepara la capa ventana sobre la absorbente.

A la hora de diseñar una célula solar de lámina delgada, habrá que tener en cuenta ciertos requisitos:

- adaptación al espectro solar,
- minimización del espesor de material empleado,
- minimización de las pérdidas por resistencia,
- máxima extracción de los fotoportadores,
- minimización de discontinuidades en las bandas,
- minimización de estados en la intercara y
- optimización del tamaño de grano (para el caso de materiales policristalinos).

De acuerdo a lo anterior aparecen numerosas opciones que tratan de optimizar al máximo todos los requerimientos. Entre estas alternativas se encuentran las heteroestructuras basadas en absorbentes de $CuInSe_2$ y sus variantes (*tipo CIS o CIGS*). La estructura y diferentes capas de este tipo de células, ilustrada en la Figura 1.4, se explica a continuación.

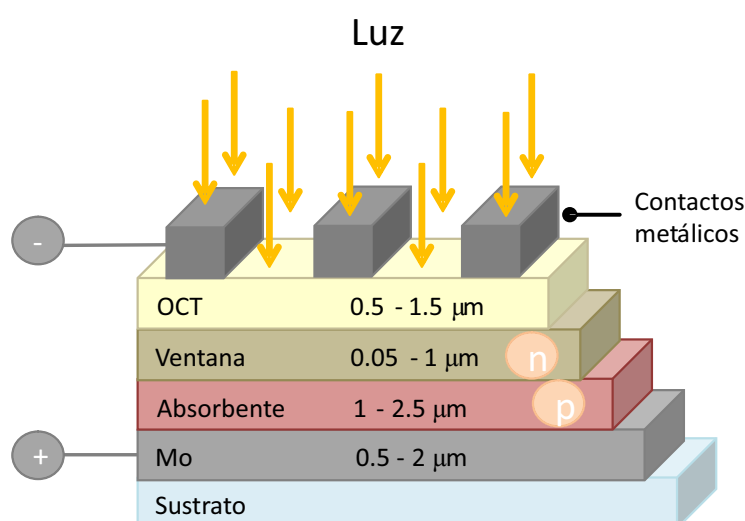


Figura 1.4: Esquema de la configuración básica de una célula solar de lámina delgada basada en semiconductores absorbentes de *tipo CIS*.

1.2.1. Sustratos

La fabricación de las células solares de lámina delgada de *tipo CIS* usualmente se inicia con la preparación del contacto metálico posterior (opuesto a la luz), por lo que *a priori* los sustratos sobre los que se preparan los dispositivos pueden ser opacos. No obstante, los más utilizados son los vidrios sodocálcicos (SLG, de sus siglas en inglés *Soda Lime Glass*), debido principalmente a su coeficiente térmico de expansión, muy cercano al característico del absorbente [11]. Este tipo de vidrio económico permite alcanzar temperaturas de proceso de alrededor de 550 °C para sustratos grandes. Por encima de esta temperatura el vidrio comienza a deformarse, lo que puede deteriorar la alineación de las interconexiones entre las capas del dispositivo. Por otro lado, estos sustratos pueden servir como fuente de sodio para la capa absorbente, lo que actúa en beneficio de la formación de ésta [12–15]. No obstante el suministro aportado de este modo puede no resultar homogéneo, por lo que en ocasiones se utilizan recubrimientos del vidrio con barreras de difusión (como SiO_x , SiN_x o Al_2O_3) o vidrios con bajo contenido en Na [16–18]. Los espesores típicos de los vidrios son de 2-3 mm, aunque vidrios de 1 mm también han sido utilizados [19].

El elevado peso así como la rigidez de los sustratos de vidrio han estimulado la investigación en sustratos alternativos como polímeros o metales. Mediante el uso de poliimidas se han alcanzado eficiencias en torno al 20 % [20, 21]. Sin embargo cuentan con un factor limitante: la baja temperatura máxima que alcanza el sustrato, de alrededor de 420 °C [22]. Este límite viene determinado principalmente por el gran coeficiente térmico de expansión de la poliimida, más que por la propia descomposición del compuesto, que tiene

lugar por encima de 500 °C. Los sustratos de acero también están resultando atractivos debido a su bajo coste, aunque en este caso se hace necesaria una barrera eléctrica que permita la integración monolítica [23] y una barrera química que prevenga la difusión de Fe [24, 25]. Las eficiencias máximas alcanzadas para células individuales con esta configuración se han encontrado por encima del 17 % [26]. Para aplicaciones espaciales se están valorando sustratos de Ti debido a su bajo peso [27].

1.2.2. Contacto posterior

El molibdeno es el material más ampliamente utilizado como contacto o electrodo posterior en las células solares de lámina delgada de *tipo CIS* debido a su bajo coste (comparando con otros candidatos), su alto punto de fusión de alrededor de 2700 °C, y su baja difusión dentro de las láminas del semiconductor. Las películas de Mo policristalino son normalmente preparadas mediante pulverización catódica o evaporación por haz de electrones sobre los sustratos de vidrio sodocálcico [28]. La resistividad de las láminas de Mo se incrementa bien por el contenido de oxígeno, incorporado a partir de la atmósfera de gas residual [29], o bien al aumentar las tensiones estructurales en la película [30, 31]. La fuerza de tensión (o de compresión) depende de las condiciones de preparación. Las capas preparadas bajo fuerzas de tensión típicamente presentan peor conductividad pero se adhieren mejor al sustrato. Esta es la razón por la cual una doble capa de Mo depositada en condiciones de tensión-compresión puede fácilmente ajustarse a las especificaciones demandadas para el contacto posterior (esto es, buena adherencia y baja resistividad [25, 30]). Típicamente la resistencia laminar aplicada para grandes áreas es de 0.2 Ω/sq .

Interacción Mo-Se

La reactividad del Mo con el selenio es relativamente baja [32]. No obstante, en atmósferas altamente reactivas para la formación de los absorbentes *tipo CIS* y a altas temperaturas del sustrato (superiores a 500 °C) se llegan a formar capas de seleniuro de molibdeno, MoSe₂ [33–37], con espesores de más de 100 nm antes y/o durante el crecimiento de la película del absorbente. Se deduce por tanto que el compuesto MoSe₂ se puede formar en la intercara entre el Mo/absorbente y/o sobre la capa de Mo antes de la formación del absorbente mediante la exposición al vapor de Se dependiendo de la técnica de preparación. El MoSe₂ es un semiconductor laminar con estructura cristalina de tipo hexagonal y gap indirecto de 1.06-1.16 eV [38, 39]. Cuando la capa de MoSe₂ se encuentra orientada a lo largo del eje cristalográfico c, de forma perpendicular al sustrato, esta capa puede impedir la

adhesión del absorbente calcopirita. Afortunadamente, por medio de imágenes de microscopía electrónica se ha observado que el eje c usualmente es paralelo al sustrato [34, 35], aunque ésto depende del proceso que conduce al crecimiento de la capa de MoSe_2 . En este caso la difusión de los iones del metal podría llevar a mejorar la unión en la intercara MoSe_2 /absorbente y disminuir la resistencia en el contacto óhmico observado [35, 40–42]. El espesor de la capa de MoSe_2 se ve influido por varios parámetros propios de la preparación, como la temperatura del sustrato [43], la composición del absorbente [44], o el contenido de O en la capa de Mo [16]. A pesar de las variaciones que puede experimentar la capa de MoSe_2 , la altura de la barrera en las uniones de tipo Mo/ MoSe_2 /absorbente *tipo CIS* es pequeña [40]. Por otra parte, una cierta difusión del Ga dentro de la capa de Mo ha sido observada en trabajos previos [45] así como de otros elementos [46].

Alternativas al Mo

La reflexión óptica del Mo en la región de longitudes de onda de 500-1000 nm es sólo del 60 %. Orgassa *et al.* [32] y Malmström *et al.* [47] probaron contactos traseros alternativos con el objetivo de mejorar la reflectividad de dicho contacto, lo cual resulta importante de cara a su uso con absorbentes más delgados. Mientras que Cr, V, Ti y Mn se descartaron debido a su fuerte reactividad con el Se, el uso de Ta y Nb conlleva una buena calidad del dispositivo. A diferencia del Mo y W, sin embargo, los contactos traseros de Ta y Nb necesitan un gradiente de Ga en la superficie trasera para conseguir un elevado V_{OC} . Hoy por hoy aún no ha aparecido una alternativa al Mo que iguale sus prestaciones. Por otro lado, de manera paralela al desarrollo de sustratos flexibles, se está tratando también de mejorar las propiedades del contacto trasero con alternativas basadas en compuestos de Cu o Ti, de forma que se abaraten los costes materiales y se mejore la eficiencia de producción [25].

1.2.3. Absorbente

En la actualidad varios calcogenuros de estructura cristalina calcopirita así como otros materiales relacionados están siendo investigados. Por ser el absorbente calcopirita el objeto de estudio de este trabajo, estos materiales se describen con más detalle en la sección 1.3.

1.2.4. Ventana

El término *ventana* o *buffer* se refiere al semiconductor de conductividad tipo n que forma heterounión con la capa absorbente tipo p , creando el campo eléctrico adecuado para

extraer los electrones fotogenerados. En ocasiones, cualquier otra capa que transmita luz a la célula es considerada parte de la ventana.

La heterounión obtenida aplicando un mínimo espesor de CdS preparado por baño químico sobre absorbentes de *tipo CIS* fue una importante innovación que permitió superar el 12 % de eficiencia para las células solares de lámina delgada en 1987 [48]. El CdS preparado mediante depósito en baño químico (CBD) sigue siendo hoy por hoy el más utilizado en este tipo de configuraciones dado que es el que mayores eficiencias reporta. No obstante en la actualidad las investigaciones se están centrando en encontrar alternativas al CdS debido a:

- Su toxicidad [49]. El Cd es un metal pesado, por lo que, respecto a consideraciones ambientales, resulta un elemento que debe ser sustituido.
- El uso del depósito por baño químico obstaculiza los procesos de fabricación en línea de módulos ya que no es compatible con métodos de vacío que suelen emplearse en la preparación de las otras capas del dispositivo.
- Su valor del gap, de 2.42 eV, hace que absorba a bajas longitudes de onda evitando que esta parte del espectro sea aprovechada por el absorbente. Este hecho conlleva unas pérdidas en la corriente de cortocircuito, J_{sc} , de alrededor de 2 mA/cm^2 [50], cuestión que podría evitarse mediante el uso de materiales con un valor del gap más elevado.

Dentro de las posibles alternativas, las más estudiadas son las de capas basadas en sulfuros de In y Zn. Ya se han alcanzado eficiencias que superan el 16 % con estos materiales [51]. Además estos compuestos permiten su preparación mediante diversas técnicas como PVD y CVD [52], lo cual en principio posibilita su depósito directamente después de la capa absorbente sin romper el vacío, resultando ventajoso en cuanto a costes frente al proceso de depósito usualmente utilizado de baño químico.

1.2.5. Contacto superior

El contacto superior o frontal debe presentar alta conductividad eléctrica a la vez que transmitir luz dentro del *buffer* y del absorbente del dispositivo [53]. Los materiales que han permitido obtener mayores eficiencias han sido óxidos conductores transparentes (OCT), usualmente ZnO dopado con Al (ZnO:Al, o AZO) [54] u óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ o ITO) [55]. Las funciones que debe cumplir el contacto frontal son fundamentalmente:

- formar un contacto transparente con baja resistencia serie, que permita una extracción de los portadores fotogenerados mejor que la que puede proporcionar la unión p-n aislada,
- formar un elemento que no incremente las derivaciones de pantalla (*screen shunts*) y,
- formar una barrera que evite la difusión de los elementos químicos desde el exterior hacia la heterounión.

En conjunto las tres funciones requieren de una estructura bicapa con una primera capa muy resistiva (HR), que es depositada sobre el *buffer*, y otra poco resistiva (LR). Una combinación típica es la formada por ZnO intrínseco (HR) y $ZnO : Al$ de tipo n (LR). El papel de la HR en las células solares de *tipo CIS* no está totalmente claro. De hecho su utilización presenta ciertas desventajas ya que encarece el proceso de producción y ralentiza el ritmo medio de depósito. Se han desarrollado células solares eficientes sin esta capa HR [14, 56]. Sin embargo, con la capa HR de ZnO la célula se vuelve más reproducible sin comprometer la eficiencia [57]. La función de la LR (generalmente $ZnO : Al$) está bien definida: debe proporcionar la máxima conductividad eléctrica y la mínima absorción óptica. Para valores bajos del gap del absorbente esto no resulta trivial. Con una ventana LR dopada demasiado la absorción por portadores libres reduce la transmisión en un rango de longitudes de onda donde el gap del absorbente CIGS (típicamente de 1.15 eV) está aún activo. Esto puede reducir la eficiencia cuántica a altas longitudes de onda.

1.3. Absorbentes calcopirita

Se denominan calcogenuros a los compuestos químicos formados por la mezcla de uno o varios calcógenos (los elementos que forman el grupo 16 de la tabla periódica) con elementos más electropositivos, dando lugar a compuestos binarios, ternarios y cuaternarios con diversas propiedades y un amplio abanico de aplicaciones. Dentro de esta gran familia se encuentran los calcogenuros ternarios $A^IB^{III}C_2^{VI}$ (A= Cu y Ag, B= In, Ga, Al y Tl y C= Se, S y Te), también llamados calcopiritas debido a su estructura cristalina predominante, que constituyen un grupo de semiconductores con importantes propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Entre todos ellos, el seleniuro de cobre e indio puro (CIS) y aleado con aluminio (CIAS) han sido el objeto de estudio de este trabajo, de los cuales se proporcionará a continuación ciertos conocimientos generales.

1.3.1. Estructura cristalina, diagrama de fases y composición

El $CuInSe_2$ pertenece al grupo de compuestos calcopiritas ternarios que se encuentran enlazados tetraédricamente según la regla de Grimm-Sommerfeld: debe haber una media de 4 electrones de valencia por sitio atómico [58]. En estas estructuras cada átomo tiene cuatro átomos vecinos colocados en las esquinas de un tetraedro regular unido principalmente por enlaces covalentes (híbridos sp^3), y debido a la composición también por algún enlace de carácter iónico. La estructura tetraédrica de las calcopiritas puede ser considerada como una superred de la estructura zinc blenda o esfalerita, la cual tiene estructura de tipo diamante (como el Si), consistente en dos redes cúbicas interpenetradas, centradas en las caras y separadas por un vector de traslación $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Una subred está ocupada por cationes y la otra por aniones en el caso de los compuestos binarios $II - VI$ y $III - V$. Para el caso de las calcopiritas ternarias se encuentran un catión de mayor valencia y otro de menor valencia que ocupan la subred catiónica de forma ordenada, como se observa en la Figura 1.5. En ésta se puede ver la distribución atómica con la que quedan los átomos: los del grupo I en las posiciones (000), los del grupo III en las posiciones $(00\frac{1}{2})$ y los del grupo VI en las posiciones $(u\frac{1}{4}\frac{1}{8})$. La reducida simetría que presentan, debida a los dos tipos de cationes, conduce a una celda primitiva compleja de ocho átomos en la estructura calcopirita, comparada con la celda primitiva de dos átomos de la estructura zinc blenda. La red de Bravais de la calcopirita es tetragonal centrada en el cuerpo. Si los diferentes cationes se distribuyen de manera aleatoria, entonces el compuesto ternario tendrá estructura de tipo esfalerita.

Cada átomo de Se en la red se sitúa en el centro del tetraedro con cuatro cationes en las esquinas. Dado que en la estructura calcopirita, al contrario que en la zinc blenda, el átomo de Se está enlazado a dos tipos de cationes, las longitudes respectivas de los enlaces no tendrán por qué ser iguales: $R_{I-VI} \neq R_{III-VI}$. Como resultado de esto el tetraedro deja de ser regular, y presenta un parámetro de distorsión (η) a lo largo del eje c del cristal de forma que el radio $c/2a$ se desvía del valor ideal 1. Además, la diferencia en las longitudes de los enlaces implica un desplazamiento interno del anión (u) fuera de su posición ideal $0.25a$. En el caso del $CuInSe_2$ la longitud del enlace Cu-Se es de 2.419\AA , mientras que la longitud del enlace In-Se es de 2.588\AA [59]. Como resultado el átomo de selenio se aleja de los átomos de In hacia los átomos de Cu, lo que produce un estrechamiento de la celda unidad que pasa a tener un $c/2a$ de 1.004 [60]. Estas diferencias estructurales (η, u) y químicas ($I \neq III$) hacen que los semiconductores $A^I B^{III} C_2^{VI}$ presenten un rango de propiedades más amplio y rico que el de sus análogos binarios zinc blenda. Así por ejemplo, tienen una mayor tolerancia estructural en un amplio rango de composición fuera de la estequiometría

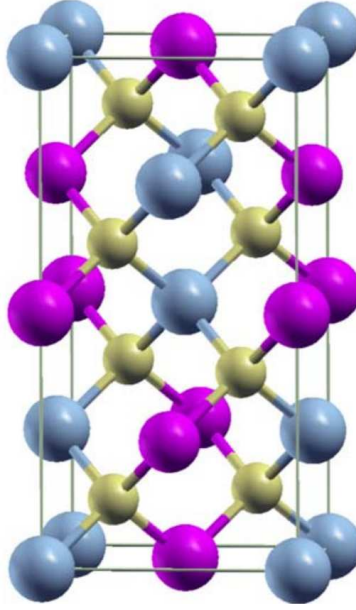


Figura 1.5: Celda unidad de la red calcopirita (gris: iones del grupo I; magenta: iones del grupo III; amarillo: iones del grupo VI).

ideal, un amplio margen de energías de gap y facilidad para acomodar diferentes dopantes [60].

De una manera similar a como se han derivado los compuestos calcopiritas ternarios a partir de sus análogos binarios, es posible sustituir un metal más, M, en el compuesto $A^I B^{III} C_2^{VI}$ sin violar la regla de 4 electrones por sitio de red. En general en el caso de una sustitución isovalente, esto es $A^I B_{1-x}^{III} M_x^{III} C_2^{VI}$, el nuevo compuesto cuaternario aun será calcopirita, mientras que una substitución no isovalente será acomodada en la red del cristal mediante la formación de vacantes asociadas (compuestos calcopiritas con defectos) como puede ser $A_{1-2x}^I M_x^{II} B_{1-x}^{III} \square_x C_2^{VI}$ (A es sustituido por M con vacantes catiónicas). El caso de la sustitución parcial de In por Al en el CIS, $Cu(In, Al)Se_2$ (CIAS), da lugar a parámetros de red más pequeños debido al menor tamaño de los átomos de Al. Se tiene de este modo que los parámetros de red del CIAS tomarán valores comprendidos entre los propios del $CuInSe_2$ ($a = 5.78\text{\AA}$ y $c = 11.55\text{\AA}$) y los correspondientes al $CuAlSe_2$, con $a = 5.61\text{\AA}$ y $c = 10.92\text{\AA}$, mientras que el compuesto CIGS hará lo propio con los parámetros del $CuGaSe_2$ ($a = 5.61\text{\AA}$ y $c = 11.00\text{\AA}$) [61]. Esta sustitución parcial de In por Al o Ga permite aumentar el gap del semiconductor y mejorar la eficiencia de conversión de la célula solar a pesar de que aumenta la complejidad del sistema al tener que considerar materiales cuaternarios.

La combinación de los elementos Cu-In-Se permite la formación de variedad de fases,

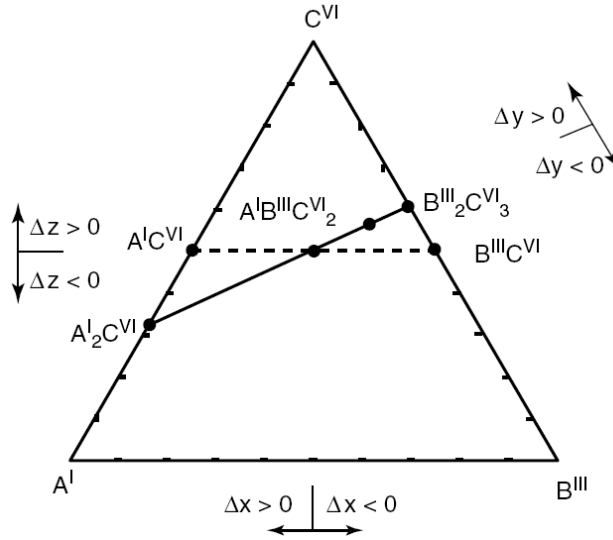


Figura 1.6: Diagrama ternario correspondiente a los átomos A^I , B^{III} y C^{VI} . Las líneas unen fases que, a una temperatura dada, se encuentran en equilibrio [62].

como se ilustra de manera genérica en la Figura 1.6 en donde las líneas dan cuenta del equilibrio de fases. Usualmente, la preparación de las películas delgadas se produce bajo un elevado suministro de Se (C^{VI}). Esta condición permite encontrar el compuesto en una situación intermedia entre las fases Cu_2Se ($A_2^I C^{VI}$) y In_2Se_3 ($B_2^{III} C_3^{VI}$). El detalle de la línea que une dichas fases en el entorno de la zona de formación del $CuInSe_2$ se muestra en el diagrama de fases pseudobinario ilustrado en la Figura 1.7, donde α denota la fase calcopirita, δ la fase a alta temperatura con estructura esfalerita y β la fase correspondiente a los compuestos con defectos ordenados (ODC). Cabe destacar que el rango monofásico para el $CuInSe_2$ a bajas temperaturas es relativamente estrecho, y no llega a contener a la proporción de Cu del 25 %, que se encuentra sin embargo en la zona en la que la calcopirita coexiste con fases de Cu_2Se [64]. A temperaturas más elevadas, sobre los 500 °C que es la temperatura en torno a la que se crecen las láminas delgadas, el rango monofásico se ensancha hacia la zona rica en In.

La desviación de la composición ideal en los compuestos ternarios calcopiritas puede ser descrita mediante dos parámetros: la desviación de la molecularidad Δx y la desviación de la estequiometría, Δy , que vienen definidos como [62]:

$$\Delta x = \frac{[A^I]}{[B^{III}]} - 1 \quad (1.2)$$

$$\Delta y = \frac{2[C^{VI}]}{[A^I] + 3[B^{III}]} - 1 \quad (1.3)$$

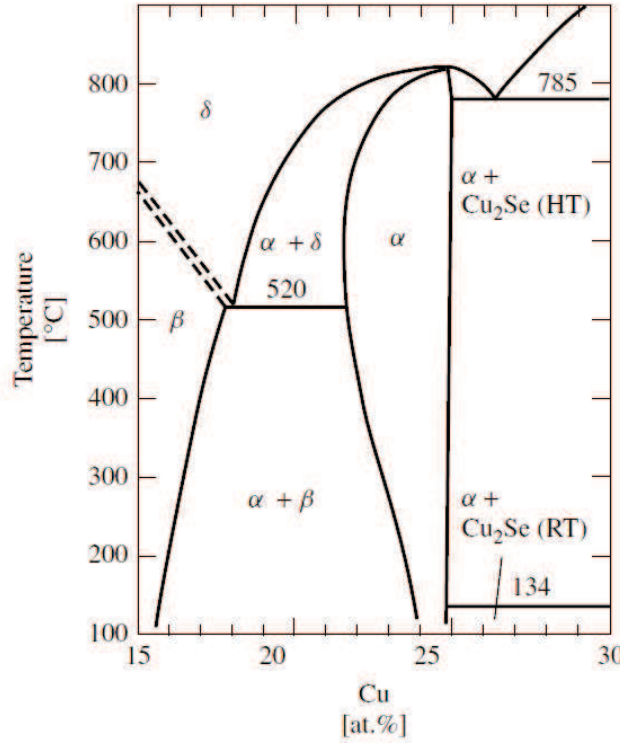


Figura 1.7: Diagrama pseudobinario de las fases $In_2Se_3 - Cu_2Se$ en equilibrio para composiciones en torno a la fase calcopirita del $CuInSe_2$ [63].

donde $[A^I]$, $[B^{III}]$ y $[C^{VI}]$ son las concentraciones de los átomos de dichas familias, en nuestro caso del Cu, In o Al y Se, respectivamente. La composición ideal $A^IB^{III}C_2^{VI}$ correspondería a unos valores $\Delta x=0$ y $\Delta y=0$ ($A^I : B^{III} : C^{VI}=25 : 25 : 50$ %at.). Un valor mayor que cero de Δx puede llevar a estos materiales a un estado degenerado a causa de la gran cantidad de aceptores presentes (ver sección 1.3.3). En ese caso el nivel de Fermi puede llegar a situarse dentro de la banda de valencia. Los valores de Δy determinan si hay un exceso o un defecto de Se lo cual controla en parte el tipo de conductividad de las películas como se verá más adelante, $\Delta y > 0$ o $\Delta y < 0$ llevan a una conductividad tipo p o tipo n para una molecularidad determinada.

Para el caso de la aleación del $CuInSe_2$ con cualquier proporción de $CuAlSe_2$ se genera el compuesto cuaternario $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ cuyo diagrama de fases se muestra en la Figura 1.8 en función de la fracción molar de $CuAlSe_2$ [65]. Para el caso del $CuInSe_2$ (correspondiente a la fracción molar de $CuAlSe_2$ del 0% en el diagrama) se aprecian dos cambios de fase: el primero, ya observado previamente en la Figura 1.7, corresponde al desordenamiento catión-catión (transformación de la fase calcopirita a la esfalerita). El segundo cambio de fase se corresponde con la temperatura de fusión. Para el $CuAlSe_2$

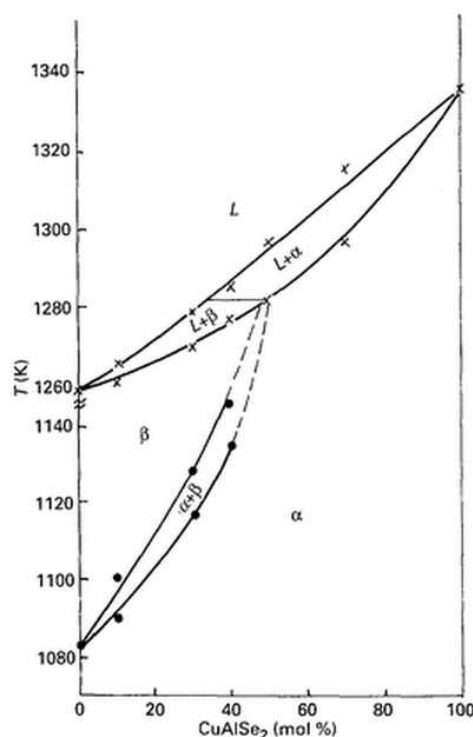


Figura 1.8: Diagrama de fases del sistema $CuInSe_2$ - $CuAlSe_2$. Los puntos representan datos experimentales. α y β corresponden a las estructuras calcopirita y esfalerita del compuesto respectivamente [65].

(correspondiente a la fracción molar de $CuAlSe_2$ del 100 % en el diagrama) se aprecia un solo cambio de fase a 1063°C correspondiente a la fusión del compuesto.

1.3.2. Estructura electrónica de bandas

La estructura electrónica de bandas de los materiales calcopirita del tipo $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ha sido ampliamente estudiada [60, 66–74]. De manera esquemática en la Figura 1.9 se representa en unidades arbitrarias de energía la estructura de bandas de un material de este tipo según Jaffe y Zunger [60]. De acuerdo al diagrama este tipo de semiconductores tienen gap directo, dado que presentan transición directa entre bandas: el máximo de la banda de valencia (BV), situado en el punto Γ_{15v} , y el mínimo de la banda de conducción (BC), situado en el punto Γ_{1c} , se encuentran ambos en el centro de la zona de Brillouin.

El mínimo de la banda de conducción de estos materiales está compuesta principalmente por los niveles s del catión del grupo I (Cu 4s). La banda de valencia presenta hasta cuatro zonas separadas entre ellas por gaps heteropolares. En la región de mayor energía de la banda de valencia se tiene hibridación d-p, al contrario que en la de la mayoría de

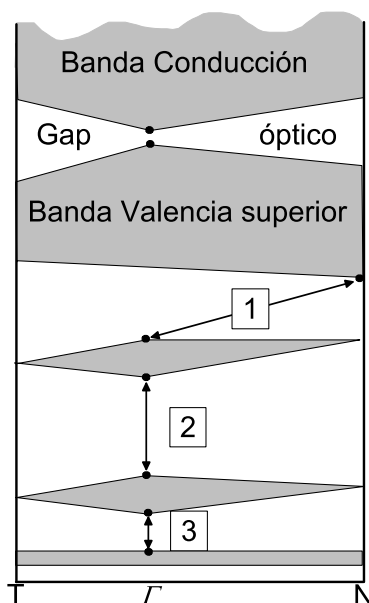


Figura 1.9: Diagrama de bandas de los compuestos calcopiritas $A^I B^{III} C_2^{VI}$, donde 1,2 y 3 representan los gaps internos y las zonas sombreadas las sub-bandas.

los cristales zinc blenda (los binarios análogos a los compuestos $A^I B^{III} C_2^{VI}$) formada por orbitales tipo p puros, que está profundamente influenciada por la proximidad de los niveles d . La proximidad provoca que entre los niveles p del anión y los d del catión del grupo I se produzca hibridación. Como consecuencia de esta interacción (Cu 3d-Se 4p) se producen efectos característicos de este tipo de compuestos:

- Disminución del valor del gap respecto a los binarios análogos de carácter p puro.
- Alta absorción óptica, superior a la de los semiconductores binarios de gap directo como el GaAs.
- Un reducido desdoblamiento spin-órbita debido a la cancelación parcial de los parámetros spin-órbita positivos de los niveles p y parámetros spin-órbita negativos de los niveles d .

La segunda zona de la banda de valencia está formada por los niveles p del anión y s del catión del grupo III. Se encuentra separada de la primera zona por el gap heteropolar denominado 1 en la Figura 1.9. En esta banda queda representado un débil enlace entre los átomos III-VI. Mediante la comparación de la distribución electrónica para los compuestos $CuInSe_2$ y $CuAlSe_2$ (mostrados en la Figura 1.10) se observa que la anchura de esta banda para ambos es distinta, lo que indica que el enlace In-Se es más débil que el de Al-Se. Esta

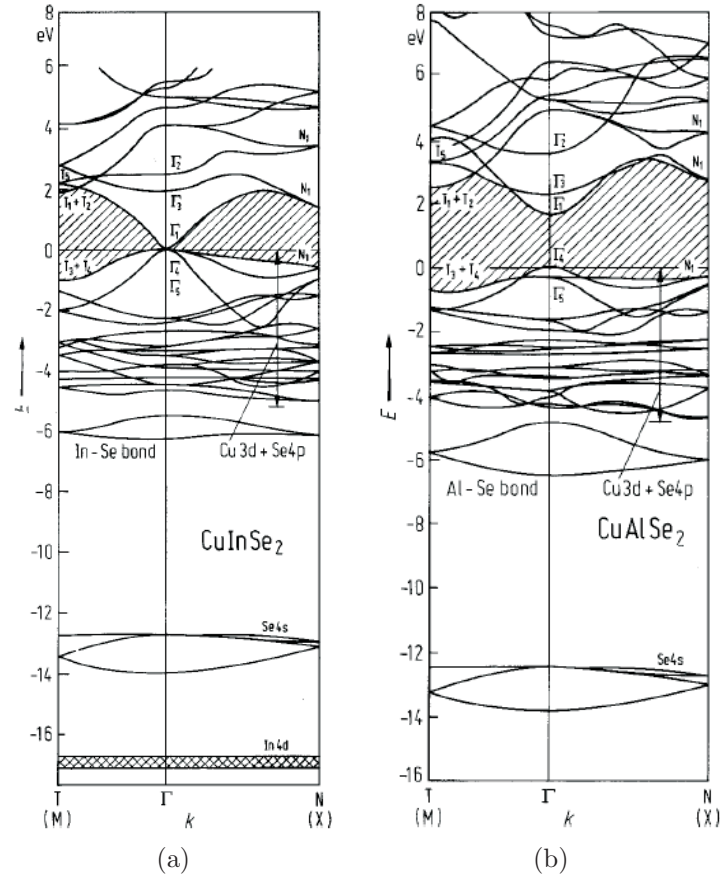


Figura 1.10: Diagramas de bandas de los compuestos (a) $CuInSe_2$ y (b) $CuAlSe_2$ [60].

banda III-VI es análoga a la banda de valencia superior en los compuestos binarios II-VI. La tercera región, separada de la banda superior por el gap heteropolar 2, está formada por los niveles s del anión (Se 4s). Y por último, la cuarta zona, constituida por los niveles d del catión del grupo III y separada de la tercera zona por el gap heteropolar 3. Esta banda corresponde principalmente a niveles internos que no participan en el enlace.

La estructura de bandas y las reglas de selección para las transiciones producidas en el cristal calcopirita a partir de las transiciones producidas desde Γ_{15v} a Γ_{1c} en la estructura cristalina zinc blenda se muestran en la Figura 1.11 [75], donde se observa que la parte superior de la banda de valencia experimenta algunos cambios. En el punto Γ de la zona de Brillouin se produce la triple degeneración de Γ_{15v} debido a las influencias simultáneas del campo cristalino y de la interacción spin-órbita :

- El desdoblamiento debido al campo cristalino, Δ_{cf} , representa los efectos de las anomalías estructurales descritas anteriormente, como la existencia de dos cationes diferentes $I \neq III$, la existencia de una distorsión en la estructura tetragonal (η) y el

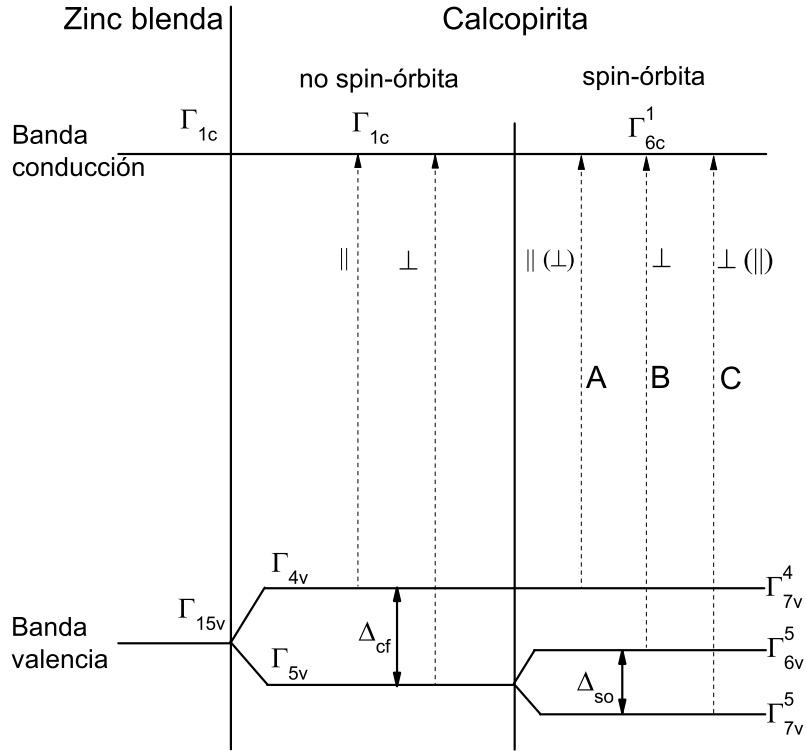


Figura 1.11: Estructura de bandas y reglas de selección para las transiciones producidas en el cristal calcopirita derivadas de la energía de gap Γ_{15v} a Γ_{1c} de un cristal zinc blenda.

desplazamiento del anión desde su posición de equilibrio (u). Debido a este campo el nivel triplemente degenerado Γ_{15v} del máximo de la banda de valencia se divide en uno no degenerado, Γ_{4v} , y otro doblemente degenerado, Γ_{5v} .

- La interacción spin-órbita, Δ_{so} , produce el desdoblamiento de Γ_{5v} en los estados Γ_{6v}^5 y Γ_{7v}^5 , así como la conversión de Γ_{4v} y Γ_{1c} en Γ_{7v}^4 y Γ_{6c}^1 respectivamente.

Bajo estas condiciones se pueden producir tres posibles transiciones: (A) de Γ_{7v}^4 a Γ_{6c}^1 , (B) de Γ_{6v}^5 a Γ_{6c}^1 y (C) de Γ_{7v}^5 a Γ_{6c}^1 como se observa en la figura. Las intensidades de esas transiciones dependerán de la polarización de la radiación relativa al eje óptico. Las estimaciones de los parámetros de desdoblamiento del campo cristalino Δ_{cf} y la interacción spin-órbita Δ_{so} para las calcopiritas pueden ser calculados a partir de las energías de transición y sus reglas de selección mediante el modelo cuasi cúbico propuesto por Rowe y Shay [76].

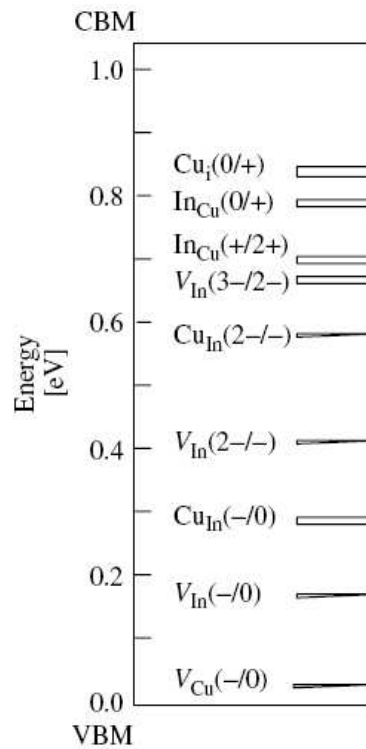


Figura 1.12: Valores teóricos de los niveles electrónicos de los defectos intrínsecos en CuInSe_2 [66] situados entre el máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM).

1.3.3. Propiedades eléctricas

Defectos intrínsecos

La estructura de defectos en las calcopiritas ternarias $A^I B^{III} C_2^{VI}$ y sus aleaciones es de gran importancia ya que juega un papel muy relevante en muchas de las propiedades de estos compuestos. La gran cantidad de posibles defectos intrínsecos permite dopar estos compuestos con defectos nativos y dan alta tolerancia a grandes desviaciones de la estequiometría. Es posible encontrar como defectos intrínsecos vacantes (V_I, V_{III}, V_{VI}), defectos intersticiales (I_i, III_i, VI_i) y defectos de sustitución ($I_{III}, III_I, I_{VI}, VI_I, III_{VI}$ y VI_{III}) junto con combinaciones de ellos [77]. Los defectos pueden presentarse en conjunto, pero se producirá una dominancia del comportamiento de unos sobre otros, dependiendo sobre todo de las desviaciones de la molecularidad y la estequiometría (ver apartado 1.3.1). Un resumen de los defectos y sus valores de energía calculados teóricamente por Zhang *et al.* [66] se muestran esquemáticamente en la Figura 1.12.

La actividad eléctrica de cada uno de los posibles defectos (es decir, si actúa como aceptor o donador, su energía de formación, energía de ionización, etc.) y su relación con la composición han sido ampliamente estudiadas por numerosos autores para el caso de los compuestos tipo $CuInSe_2$ [64, 66, 77–82]. Se ha encontrado que el orden de aparición de los defectos puede cambiar en función de los potenciales químicos de los componentes (esto es, de la composición del material) así como de los potenciales electroquímicos de los electrones. De este modo, por ejemplo, en muestras ricas en In, los defectos predominantes son las vacantes de Cu (V_{Cu}) y el In en posiciones de Cu (In_{Cu}) que se neutralizan mediante la formación del par $\{2V_{Cu} - In_{Cu}\}$. El dopado intrínseco del CIS es de tipo p cuando se crece bajo condiciones ricas en Cu ($Cu/In > 1$, haciendo que proliferen los defectos de tipo Cu_{In} a los que se responsabiliza de este tipo de conductividad) y sobrepresión de Se, mientras que una presión de Se demasiado baja, asociada a composiciones pobres en Cu producen material con conductividad tipo n . Las vacantes de selenio, V_{Se} , son defectos donadores localizados a ≈ 110 meV [83] por debajo del mínimo de la banda de conducción, y son responsables de la conductividad tipo n de los compuestos CIS preparados en condiciones ricas en Cu y deficientes de Se. En resumen, las poblaciones relativas de Cu_{In} y V_{Se} determinan el tipo de conductividad del CIS. En el caso de los monocristales de $CuAlSe_2$ los defectos nativos se forman a medida que el cristal se enfría después del crecimiento. Algunos que actúan como donadores son Al_{Cu} , V_{Se} , Cu_i y Al_i [84].

Además de estos defectos dopantes, los cuales son poco profundos (algunas decenas de meV desde el mínimo de la banda de conducción para los donadores y desde el máximo de la banda de valencia para los aceptores), otros defectos se encuentran en niveles más profundos dentro del *bandgap*, pudiendo causar recombinación entre los pares electrón-hueco, llevando a una degradación en el funcionamiento eléctrico. Algunos de estos defectos pueden ser más o menos perjudiciales dependiendo de la estructura de bandas donde estén insertados (esto es, para el CIS o CIGS/CIAS con una composición dada). En el caso del CAS predominan dentro de estos defectos el Cu_{Al} , V_{Cu} , V_{Al} y Se_i que pueden formar niveles profundos y/o aceptores.

Tiene gran relevancia también la formación de pares de defectos dentro de estos compuestos, como por ejemplo $\{2V_{Cu} - In_{Cu}\}$. Este complejo no muestra una transición electrónica dentro de la banda prohibida (como sí ocurre para el In_{Cu} aislado, un fuerte centro de recombinación) y cuenta además con una energía de formación muy baja. Se cree que es el responsable de la alta tolerancia de los absorbentes *tipo CIS* con respecto a una baja proporción Cu/In [83]. Por otra parte los defectos V_{Se} pueden formar junto con V_{Cu} el par de vacantes $\{V_{Se} - V_{Cu}\}$. Este es uno de los dos tipos de defectos metaestables que se cree limitan el V_{OC} por encima de $E_g > 1.15$ eV en el CIGS mediante la formación de

un estado para la recombinación de electrones, situado a 0.9 eV y 1.0 eV por encima del máximo de la banda de valencia en el CIS y CGS respectivamente. Este defecto metaestable es particularmente dañino en el CIGS dado que, según se incrementa el valor del *bandgap*, el mínimo de la banda de conducción se aleja del defecto, y el nivel del defecto se convierte en un centro activo de recombinación. El otro tipo de defecto metaestables que afecta al CIGS en condiciones pobres en Cu comprende el par In_{Cu} y Ga_{Cu} que son donadores dobles y tienen un estado de energía profundo a ≈ 0.5 eV por encima del máximo de la banda de valencia [85].

Otros defectos: fronteras de grano

Aunque se pueden preparar calcopiritas *tipo CIS* monocristalinas, las que tienen mayor aplicabilidad en las células solares de lámina delgada son capas policristalinas debido a su bajo coste. Estos materiales se hallan formados por numerosos cristales individuales de buena calidad agrupados en granos, separados entre ellos por las fronteras de grano: regiones de desorden con grandes densidades de defectos estructurales e impurezas segregadas debido principalmente a enlaces atómicos incompletos que dan lugar a la formación de trampas. En ellas los portadores son atrapados, impidiéndose así su extracción y produciendo que las trampas queden cargadas eléctricamente, de modo que se crea una barrera de potencial que disminuye la movilidad de los portadores entre granos. Generalmente las fronteras de grano son regiones de alta recombinación de portadores libres. Por todo esto el tamaño de grano y los mecanismos de pérdidas en dichas fronteras afectan decisivamente en las propiedades eléctricas y el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos de estos materiales policristalinos.

Estequiometría

La presencia de cierto exceso de Cu durante las etapas de reacción favorece la cristalización de la fase calcopirita (especialmente en el caso del sistema $CuAlSe_2$ de acuerdo al estudio realizado por Korzoun *et al.* [86]). En las muestras preparadas con un exceso de Cu (esto es, donde $Cu/III > 1$), normalmente una capa superficial de $Cu_{2-x}Se$ (denominadas también $CuSe$ a lo largo del texto) permanece en la última etapa de la fabricación del absorbente, pero esta fase secundaria resulta indeseable tras la completa formación de la calcopirita. Se trata de un semiconductor degenerado de tipo *p*, ya que la densidad de dopado de huecos es tan alta que el nivel de Fermi se encuentra a menos de $3k_B T$ por encima de su banda de valencia [87]. Esta elevada densidad de dopado provoca el solapamiento de los niveles de energía permitidos, causando un estrechamiento del *bandgap* [88] y

proporcionando al material propiedades metálicas, que tienden a dominar las propiedades opto-electrónicas de los dispositivos acabados. Para evitar la degradación eléctrica, estas fases secundarias de $Cu_{2-x}Se$ deben ser eliminadas de manera previa al depósito de las capas posteriores [89].

Una temprana publicación de Klenk *et al.* [90] hizo mención a la degradación en el funcionamiento de los dispositivos debido a la presencia de $Cu_{2-x}Se$ en la intercara con la capa ventana. En sus experimentos, comparaban las heterouniones de $CuGaSe_2/(Zn, Cd)S$ preparadas a partir de absorbentes ricos en Cu sin ataque químico frente a heterouniones idénticas pero a partir de absorbentes atacados con cianuro potásico (KCN) antes de depositar la ventana. Se observó una importante mejora de todos los parámetros de la célula (voltaje, corriente y factor de forma) después del ataque con una solución de KCN. Resultados similares se han obtenido para muestras de CIGS [91]. Klent *et al.* también midieron una disminución en la absorción de la capa absorbente dentro del *bandgap* de CGS cuando la capa de $Cu_{2-x}Se$ fue eliminada. Los mismos autores también observaron una conductividad en la superficie de las películas de dos a tres órdenes de magnitud menor a las correspondientes muestras sin ataque en KCN [92], que se corresponde con una densidad de huecos órdenes de magnitud menor tras el tratamiento químico [90]. Esto encaja con el hecho de que el $Cu_{2-x}Se$ es degenerado con conductividad tipo *p*.

Considerando la elevada conductividad del $Cu_{2-x}Se$, si este compuesto se segrega entre los bordes de los granos, uno podría esperar que se crearan caminos de derivación entre el contacto trasero y la ventana. Esto resultaría en una reducción de la resistencia paralelo del dispositivo. Sin embargo, generalmente el $Cu_{2-x}Se$ sólo permanece en la superficie de los granos, y no es un factor que intervenga en las derivaciones de los absorbentes basados en CIS.

1.3.4. Propiedades ópticas

En los materiales semiconductores se producen distintos tipos de absorciones ópticas, dentro de las cuales se encuentra la de mayor interés para nuestro estudio, consistente en la absorción a longitudes de onda cortas debido a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda prohibida o gap. Para que se produzca dicha absorción resulta necesario superar una energía mínima, E_g . En los casos en los que la radiación incidente no alcanza a esta energía umbral, la onda pasará a través del material viendo a éste prácticamente como un medio transparente.

En general la absorción fundamental puede ser producto de transiciones ópticas directas o indirectas. En una transición directa, el máximo de la banda de valencia y el mínimo

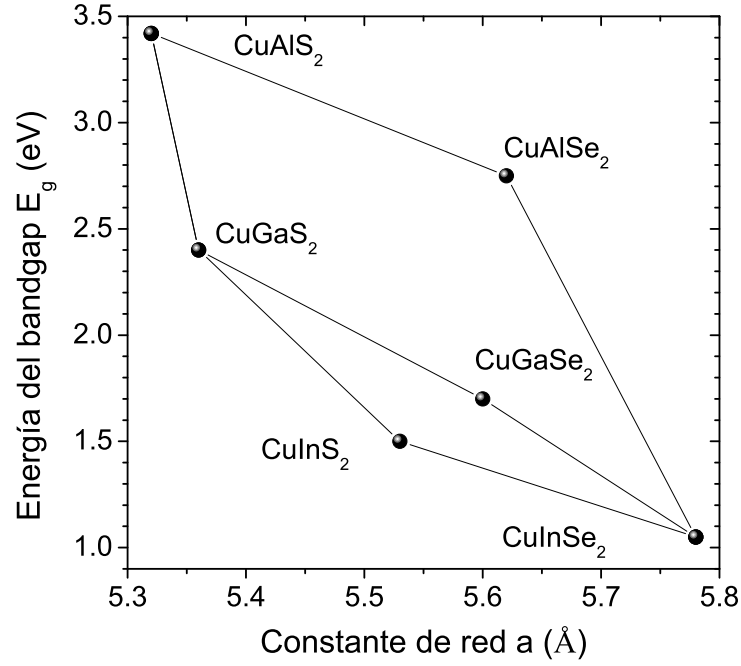


Figura 1.13: Energías de gap E_g vs. la constante de red a del sistema de aleaciones $Cu(In, Ga, Al)(S, Se)_2$ [83].

de la banda de conducción están situados en el mismo punto en el espacio de momentos, tal y como se ha ilustrado de manera esquemática en la Figura 1.9. Si por el contrario los extremos de las bandas ocurren en distintos puntos, durante la transición un fonón debe participar en el proceso para que el momento total se conserve. A este tipo de transiciones se las conoce como transiciones indirectas. Una transición indirecta tiene menor probabilidad de ocurrir que una transición directa [93], por tanto los semiconductores con un gap indirecto muestran bordes de absorción menos abruptos que los de gap directo.

Como se ha citado previamente, el $CuInSe_2$ y los cuaternarios asociados son semiconductores de gap directo con el extremo de las bandas localizado en el centro de la zona de Brillouin. Se ha demostrado en numerosos estudios [67, 93–98] que el borde de absorción fundamental es debido a las transiciones directas permitidas entre bandas parabólicas (transición A de la Figura 1.11), y viene dado para estos compuestos por la relación [67]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.4)$$

donde E_g es la energía del gap o ancho de banda prohibido y A un parámetro que depende de la densidad de estados asociados con la absorción del fotón.

Como se muestra en la Figura 1.13, los valores de la energía del gap para los distintos

calcogenuros ternarios se encuentran comprendidos entre los valores 1.0 eV y 3.4 eV (correspondientes al $CuInSe_2$ y $CuAlS_2$ respectivamente). El valor del gap para los compuestos cuaternarios que son aleación de dos semiconductores ternarios S_1 y S_2 con proporción $x = S_2 / (S_1 + S_2)$ obedece la relación extraída de la ley de Vegard [99]:

$$E_g(S_1, S_2, x) = (1 - x) E_g(S_1) + x E_g(S_2) - bx(1 - x) \quad (1.5)$$

siendo $E_g(S_1)$ el valor del gap para el ternario S_1 , $E_g(S_2) > E_g(S_1)$ el valor del gap para el ternario S_2 , $E_g(S_1, S_2, x)$ el gap para la aleación, y b el *bowing parameter*, que caracteriza la desviación frente a la relación lineal. Operando esta regla general para el caso del $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ con $b=0.7$ [100] se obtiene:

$$E_g(eV) = 1,0 + 1,0x + 0,7x^2 \quad (1.6)$$

de donde se deduce que el valor del gap para el CIAS estará comprendido entre 1.0 eV y 2.7 eV. Cabe resaltar por otro lado que el valor que tome el gap para una proporción dada dependerá también de algunos fenómenos propios de la lámina delgada además de la propia estequiometría, como son la morfología, la rugosidad, defectos superficiales, defectos del sustrato, etc.

Tanto para el $CuInSe_2$ [67, 101, 102] como para el $CuAlSe_2$ [103–105], se han observado otras transiciones a energías superiores a la E_g correspondiéndose con otros bordes de absorción de los compuestos. La contribución de la transición C de la Figura 1.9 al espectro de absorción puede ser descrita por la relación:

$$\alpha_c = \frac{A_c}{h\nu} (h\nu - (E_g)_c)^{3/2} \quad (1.7)$$

que es característica de transiciones directas prohibidas, debido a las transiciones entre los estados d del Cu en la banda de valencia y los s de la banda de conducción. Por lo general a la transición B no se le asocia un borde de absorción.

1.3.5. Rutas de formación

Las rutas de formación de las calcopirritas en estudio resultan complicadas debido a la elevada complejidad de los compuestos. A continuación se dará idea de la evolución desde el compuesto ternario CIS, el más sencillo, hacia los cuaternarios (CIGS y CIAS), analizando las etapas intermedias. Hay que tener en cuenta durante este análisis que los pasos necesarios hasta la formación del compuesto dependerán directamente de la ruta escogida

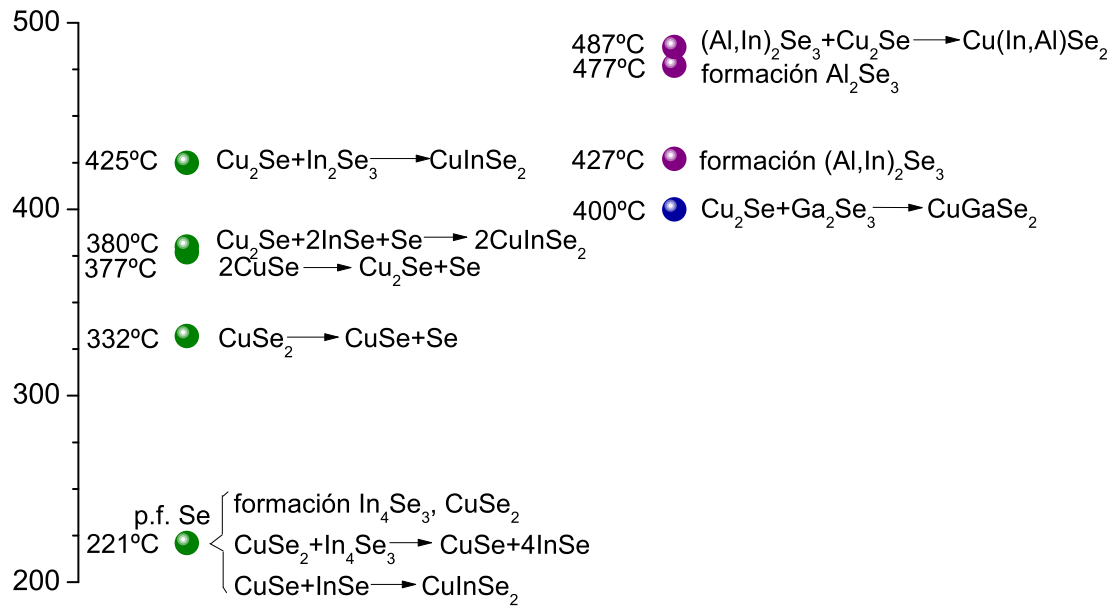
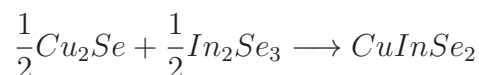
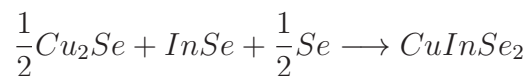
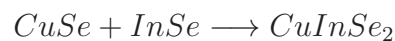


Figura 1.14: Temperaturas características de los distintos elementos, compuestos y reacciones [106–113].

para la formación, dado que, como cabe esperar, existen diferencias entre por ejemplo la preparación del absorbente a partir de precursores ternarios, buscando la recrystalización, o a partir de los elementos dispuestos de manera individual. Para los casos en los que se parte de los constituyentes independientes, diversos estudios han sugerido las rutas de formación, apoyándose en ocasiones en observaciones *in-situ* de difracción de rayos X tomadas durante los procesos de selenización [106–113].

Para el CIS se han observado diferentes rutas de formación [106]:



Como se muestra en la Figura 1.14, existe una gran diferencia entre las temperaturas necesarias para que se produzcan la primera o la segunda reacción, de lo que se desprende la importancia de la energía de activación y la velocidad de reacción de cara a la predominancia de unos u otros procesos. De acuerdo a la bibliografía, tras el depósito de los precursores metálicos, sin ningún suministro de energía, se forman los compuestos $Cu_{11}In_9$ y $CuIn_2$. Posteriormente, con el calentamiento, una vez que se llega a la temperatura de

fusión del selenio (221°C) se empiezan a formar los primeros seleniuros binarios (In_4Se_3 y CuSe_2) debido al exceso de Se. Este último compuesto servirá como reserva de Se, dado que posteriormente se descompone mediante la reacción $\text{CuSe}_2 \rightarrow \text{CuSe} + \text{Se}$, entregando Se para el proceso $\text{In}_4\text{Se}_3 + \text{Se} \rightarrow 4\text{InSe}$. Estos compuestos son los binarios indicados en la primera reacción, que permite la formación del CuInSe_2 a un ritmo constante (y lento) a partir de los 221°C . A mayor temperatura, una vez que el CuSe se descompone mediante $2\text{CuSe} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{Se}$ se observa un rápido incremento en la formación de CuInSe_2 gracias a la segunda reacción indicada.

También se observa la formación del CIS mediante $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{In}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{CuInSe}_2$. Esta reacción necesita temperaturas por encima de 425°C por su energía de activación. Es la reacción que tiene lugar preferentemente en los procesos PVD donde el In y Se se evaporan primero y Cu y Se se añaden a temperaturas en las cuales Cu_2Se es la única fase estable con Cu.

Según Hergert *et al.* [107] durante la formación del CIGS no se observan seleniuros binarios de Cu e In como ocurría en la ausencia de Ga. Se considera que el Ga estabiliza la capa intermetálica haciendo que el ritmo de crecimiento de los seleniuros binarios sea muy lento, y por tanto no se pueden acumular y registrar previamente a la formación del CuInSe_2 . En estos casos se observa primeramente la formación de un CuInSe_2 libre de Ga a temperaturas por encima de 221°C . La formación del CGS, a partir de Ga_2Se_3 y Cu_2Se , ocurre a temperaturas superiores y pasa posteriormente a interdifundirse con el CIS para formar CIGS.

Respecto a la formación del CIAS se ha observado que la temperatura de formación del seleniuro Al_2Se_3 empieza a una temperatura 260°C más alta que los seleniuros de In y Cu [109]. Esto lleva a un retraso de lo que pudiera ser la formación del CuAlSe_2 a partir del Al_2Se_3 y Cu_2Se , respecto a la formación del CIS. Este retardo repercute en la formación de dos fases separadas respecto al contenido de Al. Si se produjera la formación del CIAS de manera análoga a la del CIGS, el compuesto Cu(In, Al)Se_2 con una distribución homogénea de Al sólo podría alcanzarse mediante la reacción de CuInSe_2 con CuAlSe_2 después de que la formación del CuAlSe_2 se hubiera realizado. Sin embargo, existen resultados experimentales que muestran la formación del cuaternario puede tener lugar directamente a partir de la reacción del $(\text{In, Al})_2\text{Se}_3$ con Cu_2Se [109, 112]. En este caso, para alcanzar una composición homogénea respecto a la distribución del Al deberá producirse una interdifusión entre los compuestos CuInSe_2 y Cu(In, Al)Se_2 . Esto es debido a que en el caso del Al la formación de Al_2Se_3 y CuAlSe_2 se produce a temperaturas superiores que $(\text{In, Al})_2\text{Se}_3$ y Cu(In, Al)Se_2 , con una diferencia mayor que en el caso del Ga.

1.4. Técnicas de fabricación del absorbente calcopirita

Dentro de las técnicas de fabricación de los absorbentes calcopirita se pueden distinguir dos tipos de procesos de preparación: por un lado aquellos consistentes en *métodos directos*, donde la lámina calcopirita se forma ya durante el depósito; y por otro lado los *métodos secuenciales*, en los que se deposita una película precursora que reacciona para formar calcopirita en un segundo paso. Ambos tipos de procesos llevan a la preparación de un material muy similar siempre y cuando se trabaje con una misma proporción de los metales, se alcance la temperatura de sustrato adecuada y se mantenga una sobrepresión del calcógeno durante el proceso. Como se ha mencionado en el apartado 1.3.3, la desviación de la estequiometría permitida $\Delta\text{Cu}/\text{III}$ es asombrosamente grande, de forma que se abre una amplia ventana para el proceso respecto a la composición. Muestra de ello es que se han obtenido dispositivos con eficiencias por encima del 14 % con absorbentes que tienen una desviación en la estequiometría de $0.56 < \text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 0.92$ [114]. Por otro lado se tiene que, como se ha comentado previamente, las células de CIGS basadas en un absorbente rico en Cu muestran segregación de una fase binaria (Cu_{2-x}Se) preferentemente en la superficie de la película. Sin embargo la importancia de una composición rica en Cu es dada por el papel que este elemento juega durante el crecimiento de la calcopirita. Las películas ricas en Cu alcanzan tamaños de granos mayores de $1\mu\text{m}$, mientras que las películas pobres en Cu tienen tamaños de grano mucho menores [115]. El mayor tamaño de grano ha sido explicado por la presencia de fases binarias de Cu-calcógeno que se segregan durante el crecimiento de películas calcopirita en condiciones ricas en Cu [89]. Estas fases binarias median durante el crecimiento de los cristales de la calcopirita, tanto si el crecimiento de la película se produce por procedimientos secuenciales o directos. Por esto, en general, los procesos de preparación de películas calcopirita de alta calidad se llevarán a cabo mediante condiciones ricas en Cu. En los procedimientos directos se suele establecer un estado intermedio de condiciones ricas en Cu seguido por el estado final de composición pobre en Cu. Por otra parte, en los procedimientos secuenciales se suele mantener una composición rica en Cu hasta la formación total de la calcopirita y eliminar posteriormente la fase excedente de Cu mediante ataque químico en KCN.

1.4.1. Métodos directos

El proceso más desarrollado dentro de los métodos directos de preparación de absorbentes calcopiritas es el de la *coevaporación*. Este término se aplica a diversos procesos

donde los flujos en forma de vapor de los distintos elementos constituyentes son dirigidos a un sustrato suficientemente caliente. Con el fin de incluir un periodo de crecimiento en condiciones ricas en Cu, diferentes esquemas de procesos han sido desarrollados. Se tienen principalmente procesos en dos o en tres etapas, en los que varían las proporciones en los flujos de los metales bajo condiciones constantes de suministro del calcógeno. Típicamente, la proporción del flujo de $VI/metal$ es >5 durante todos los periodos de la evaporación. En el proceso en dos etapas se depositan todos los elementos simultáneamente pero con un exceso de Cu durante la primera etapa. En la segunda etapa, la película se convierte a composición ligeramente pobre en Cu, permaneciendo la temperatura del sustrato alta en ambas etapas. En el caso del proceso en tres etapas, la secuencia de depósito es $B^{III} + C^{VI}$, $A^I + C^{VI}$, y de nuevo $B^{III} + C^{VI}$ [116]. La temperatura del sustrato en la primera etapa puede ser más baja (alrededor de 300 °C), y durante sólo un periodo corto de tiempo la muestra es rica en Cu. En ese periodo, el Cu difunde hacia la película de $B^{III} + C^{VI}$ preparada en el primer paso. Este tipo de proceso, en tres etapas, conduce a la recristalización de los pequeños granos del material generados en la primera etapa, por lo que produce grandes granos pero que mantienen una superficie con poca rugosidad. En la actualidad, las eficiencias más altas de células solares CIGS a escala de laboratorio se han alcanzado mediante el método en 3 etapas [55].

Para el proceso de coevaporación en línea sobre grandes superficies de películas de CIGS, los sustratos se encuentran continuamente en movimiento a lo largo de la zona de depósito. Con este sistema la anchura del sustrato puede ser mayor incluso que 1 m. Las fuentes en línea tienen múltiples orificios que conducen a un perfil de evaporación en gran medida homogéneo. Sin embargo, se puede obtener una cobertura homogénea también mediante el uso de dos fuentes puntuales separadas, posicionadas a cada extremo del sustrato. Para el depósito denominado *top down*, el vapor que procede de una fuente puntual o bien de una fuente en línea se deflecta hacia abajo. La ventaja de la otra configuración utilizada, denominada *bottom up*, es que no pueden caer restos de las fuentes sobre los sustratos. Por otro lado la ventaja de la geometría *top down* es que el sustrato se encuentra sobre soportes que permiten temperaturas de sustrato más altas. Ambos tipos de depósito, sin embargo, han resultado ser fiables en producción. Además para ambos el aporte de Se puede proceder de evaporadores de tipo ducha, donde un tubo caliente con múltiples orificios guían el vapor de Se a la zona de depósito.

Una ventaja del método de coevaporación es que el depósito del material y la formación de la calcopirita se realizan durante un único paso. La desventaja es la complejidad del sistema experimental necesario para garantizar la homogeneidad lateral y el control en línea de los flujos de los elementos, especialmente del Cu, o de la composición de la película,

lo que dificulta su implementación a gran escala. Usualmente se utilizan técnicas como la espectrometría de emisión de electrones (EEIS), el análisis de masa de cuadrupolo (QMA) o la espectrometría de absorción atómica para controlar los ritmos de los flujos de cada fuente de evaporación individual. La espectrometría de fluorescencia de rayos X es un método que puede estar dentro de la línea de preparación para controlar la composición de la película. Además, se ha sugerido la técnica de dispersión de luz láser, que usa los cambios morfológicos y ópticos que tienen lugar durante el crecimiento para ser utilizada dentro de la línea. Una limitación para el método de coevaporación en producción puede ser su velocidad de proceso, por lo que se requieren fuentes de evaporación que permitan altos ritmos de crecimiento.

Además de la coevaporación, otros métodos de depósito directo están siendo desarrollados, bien para obtener películas con muy alta calidad o bien para reducir los costes de la preparación de películas en grandes áreas. Dentro de éstas se encuentran por ejemplo las técnicas de epitaxia de haces moleculares (MBE) [117, 118], que han revelado interesantes características para estudios fundamentales, como la segregación de fases o la formación de defectos, pero que no resultan apropiadas para producción en grandes áreas; el transporte químico de vapor, que para el caso de Cu_2Se y Ga_2Se_3 fue satisfactoriamente aplicado para el crecimiento de películas de CGS [119]. También se encuentra entre este tipo de técnicas la pirólisis de aerosoles, donde las películas son sintetizadas mediante la difusión de una solución de especies reactivas sobre sustratos a temperaturas suficientemente altas como para evaporar los disolventes. Los compuestos son sintetizados mediante la reacción de los componentes en el sustrato. El potencial de este método que no requiere vacío es considerable, aunque aún no ha permitido construir dispositivos con altas eficiencias [120, 121].

1.4.2. Métodos secuenciales

La complejidad del equipamiento de los procesos de coevaporación pueden en parte eludirse mediante la separación del depósito y la reacción en dos pasos de procesamiento diferentes. Para esta situación se recurre primero a un apilamiento de las capas precursoras. Estas capas pueden ser capas metálicas, aleaciones o compuestos completos típicamente depositados sin calentamiento en el sustrato. A continuación el apilamiento de los precursores se transforma durante el paso de reacción térmica a la capa semiconductor. Las películas precursoras pueden prepararse mediante diferentes métodos de depósito, con técnicas bien conocidas y desarrolladas para grandes áreas como sputtering o electrodeposición. Las proporciones entre los elementos metálicos $(A^I/(B + M))^{III}$,

$B^{III}/(B + M)^{III}$) de la película final de $A^I(B^{III}, M^{III})C_2^{VI}$ vienen dadas por los espesores de las capas precursoras y de ahí que puedan ser suficientemente controlados.

Existen diferentes variantes de aporte del calcógeno para la fase de reacción. Por lo general el aporte se produce en fase elemental o en fase de hidruro (H_2Se , H_2S). Las propiedades estructurales y eléctricas de la lámina semiconductora dependerán de la reacción controlada de las capas precursoras con el calcógeno, proceso que no es sencillo debido a las diversas reacciones consecutivas que tienen lugar, así como a los procesos de difusión que se producen en la capa. Se ha conseguido un significativo progreso respecto a los procedimientos secuenciales de formación de la calcopirita gracias a los estudios realizados *in situ* de la cinética de la reacción durante la formación de la película por difracción de rayos-X [109, 122].

Debido a la toxicidad y peligrosidad de manejo del H_2Se se trata de sustituir este gas (que fue el primero utilizado para los primeros módulos de gran área [123–125]) por la utilización del Se elemental. Se distinguen dos maneras de aportar el Se elemental:

- mediante la colocación del Se dentro del horno de reacción y próximo a los precursores de manera que al elevar la temperatura durante el calentamiento se conseguirá llevar hasta Se vapor, o
- mediante la evaporación previa de una capa de Se sobre los precursores metálicos, que será calentada en conjunto durante el proceso de recocido.

Las capas apiladas se hornean a temperaturas por encima de 500 °C en atmósfera de Se o atmósfera inerte. En el caso del procesamiento térmico rápido (RTP) [126] se usan gases inertes para evitar oxidaciones y la desorción de Se. Debido a la elevada presión en el contenedor donde se colocan las muestras del RTP, la formación del $MoSe_2$ puede ser rápida a altas temperaturas. Sin embargo, son necesarias altas temperaturas para conseguir una buena difusión de los elementos metálicos.

A escala de laboratorio, las eficiencias de las células de CIGS hechas por estas rutas de preparación son menores en aproximadamente un 3 % (absoluto) comparando con los valores récord obtenidos por coevaporación. Sin embargo, a nivel de módulo, los absorbente preparados por coevaporación o por método secuencial tienen aproximadamente la misma eficiencia que alcanza el 16 % en áreas de 30 x 30 cm² [127]. Los métodos secuenciales necesitan dos o incluso tres etapas para la formación completa del absorbente, y a menudo un equipo separado para cada etapa, pero presentan como ventajas el más fácil depósito elemental de manera más homogénea sobre grandes áreas. El control sobre el crecimiento de la calcopirita no es igual que durante la coevaporación. Afortunadamente, la distribución

de los elementos dentro de la película durante el proceso de selenización resulta estar cerca de lo que se considera óptimo para su aplicación fotovoltaica. Dado que la formación del CIS es mucho más rápida que la del CGS y debido a que el crecimiento de la calcopirita comienza desde la superficie más próxima al vapor de Se, el Ga se concentra hacia la parte trasera de la película. Un incremento del contenido de Ga implica un incremento de la energía del *bandgap*, lo que produce un gradiente en la parte trasera que mejora la recolección de portadores [128, 129].

Ha habido varios intentos de depositar la capa precursora en forma de nanocristales del compuesto que se someten posteriormente a recristalización. Estos incluyen electrodeposición [130–132] y depósito de partículas [133, 134]. El electrodeposición de todos los elementos simultáneamente (incluyendo el Se) requiere el ajuste preciso de las concentraciones en la solución y la utilización de agentes complejantes. Para todos estos procesos, la segunda fase ha de ser el calentamiento o recocido (*annealing*) a altas temperaturas (dado que se suele incluir un aporte de calcógeno durante el recocido, hablamos de etapa de reacción). El *annealing* del compuesto precursor es un proceso de recristalización que compite con la descomposición del compuesto. De ahí que la optimización de esta etapa de reacción sea difícil. Células con buenas eficiencias (12.3 % [135]) se han obtenido por un proceso híbrido que combina el electrodeposición de una capa de CIS rica en Cu y posteriormente un acondicionamiento mediante evaporación de In(Se) en vacío. De nuevo, el *annealing* de las películas a elevada temperatura en una atmósfera adecuada resulta muy importante.

1.5. Objetivos y motivación

Los avances producidos en las últimas décadas en el campo de la fotovoltaica indican la importancia de la investigación que se realiza simultáneamente desde varias aproximaciones y se traduce en la mejora de distintos tipos de dispositivos, adecuados para diversos mercados y aplicaciones. Esta búsqueda continua de mejoras en el diseño de los dispositivos fotovoltaicos se sustenta principalmente en dos pilares: el abaratamiento de los costes y la mejora de la eficiencia. Por lo general la optimización de cada tipo de célula se enfoca a uno de estos aspectos, aunque sin perder de vista el otro.

En la búsqueda de la reducción de costes se encuentran, entre otras, las células solares de lámina delgada *tipo CIS*, donde el compuesto CIAS se presenta como una interesante alternativa a los compuestos ya desarrollados. Se trata sin embargo de una tecnología muy reciente, especialmente si se compara con la trayectoria del CIGS, más ampliamente estudiado. Es ésta la razón que nos llevó a elegir este prometedor material, puesto que

aunque de los resultados teóricos sí se extraen grandes ventajas, el limitado desarrollo experimental que existe sobre él hace que éstas no se hayan apreciado en su totalidad.

Por este motivo el objetivo del presente trabajo se enmarca en la optimización tanto del proceso de preparación como de las propiedades de absorbentes CIAS en lámina delgada. La preparación se ha realizado mediante un proceso secuencial en dos etapas (evaporación y posterior selenización) y la caracterización de las láminas obtenidas nos ha permitido relacionar sus propiedades con los distintos parámetros experimentales. Partiendo del conocimiento previo adquirido dentro de nuestro laboratorio en la preparación análoga de absorbentes CIGS, se decidió fijar algunas de las variables ya optimizadas en estudios anteriores y acotar la influencia de otros parámetros específicos para la formación del compuesto CIAS, como son la posición de la capa de Al en la secuencia de capas precursoras evaporadas, la temperatura máxima de selenización y las proporciones atómicas $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Al})$ y $\text{Al}/(\text{In}+\text{Al})$, manteniendo esta última relación en el intervalo $x=0.0-0.4$ que cubre el rango de E_g óptimo para la conversión fotovoltaica. Además, puesto que las películas del compuesto absorbente han de prepararse sobre sustratos metálicos para su implementación en las células solares, se ha analizado la influencia de introducir sustratos de Mo sobre el proceso de formación, y se ha desarrollado un amplio estudio de la interacción existente entre el CIAS y el Mo, la capa metálica utilizada por excelencia en este tipo de dispositivos.

Capítulo 2

Procedimiento experimental

En esta sección se describirá en profundidad el procedimiento seguido en la preparación del compuesto en estudio, $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$, así como los detalles de preparación de las otras capas implicadas en la célula solar. Posteriormente se analizarán las distintas técnicas de caracterización utilizadas sobre las muestras, las cuales permiten el estudio de la influencia de los diversos parámetros sobre las propiedades del compuesto, necesario para poder avanzar en la optimización tanto del proceso como del propio material.

2.1. Preparación de las muestras de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$

Las películas delgadas del absorbente en el que se centra este estudio, $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$, han sido preparadas mediante un proceso secuencial de dos etapas. En primer lugar se depositan los precursores metálicos In, Cu y Al, siguiendo un patrón determinado en la secuencia de evaporación. Posteriormente se lleva a cabo la calcogenización de estos precursores.

2.1.1. Primera etapa: depósito de los precursores metálicos

La preparación de los precursores metálicos se realiza mediante depósito físico en fase vapor (PVD). Mediante este tipo de técnicas la película del material se obtiene al condensarse el elemento evaporado en la superficie del sustrato. En el proceso realizado para este trabajo se llevan a cabo evaporaciones secuenciales de los distintos elementos, independientes entre ellos, por lo que al finalizar se obtiene un apilamiento de las capas de los distintos metales. Como se analizará posteriormente, la secuencia seguida juega un papel muy notable sobre las propiedades y cristalización del material: la disposición



Figura 2.1: Interior de la cámara de evaporación.

de los elementos en el apilamiento promueve o dificulta ciertas reacciones o procesos, por lo que afectará al resultado final [136, 137]. Las propiedades del compuesto y su cristalización también están determinadas por la composición exacta de la película, esto es, las proporciones atómicas entre los distintos elementos [138]. Por ello, previamente a la evaporación, se calcula el espesor de las láminas metálicas individuales a partir de las densidades y pesos atómicos de los elementos tal y como se indica a continuación, de forma que se evaporan los espesores que proporcionarán la composición deseada.

Para el cálculo del espesor de cada elemento o análogamente de la proporción atómica que se obtiene a partir de los espesores evaporados se parte de la definición del número de moles, así como de la densidad de un material y el volumen del mismo. Se tiene entonces que la densidad, ρ , viene dada por la expresión $\rho = m/V$ (siendo m la masa y V el volumen de la lámina delgada, de manera que $V = A \cdot l$, donde A es el área de la película, y l su espesor). Por otro lado se tiene el número de moles, n , que se puede expresar como $n = m/M_{molec}$, siendo M_{molec} la masa molecular. Aunando estas expresiones se obtiene la

siguiente ecuación:

$$n = \frac{\rho \cdot A \cdot l}{M_{molec}} \quad (2.1)$$

Esta expresión junto con los correspondientes valores recogidos en tablas de los diferentes elementos permite relacionar de manera sencilla sus proporciones atómicas y espesores.

Para la preparación de las láminas de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$ el sistema utilizado ha sido un Pfeiffer Vacuum Classic 500, compuesto por una cámara de vacío cilíndrica de 43 cm de diámetro y 57.5 cm de alto (Figura 2.1). Los elementos básicos de este sistema que permiten la evaporación son:

- Sistema de bombeo: bombas rotatoria y turbomolecular
- Fuentes de evaporación térmica y por haz de electrones
- Crisoles de tungsteno y grafito
- Obturador
- Portasustratos
- Sustratos
- Microbalanza de cuarzo
- Sistema electrónico de control

La configuración de la cámara permite realizar depósitos sobre grandes áreas de sustratos de manera simultánea. Las disposiciones generalmente utilizadas han sido de 4 vidrios de 10 x 10 cm² o bien 2 vidrios de 15 x 15 cm², aunque otras configuraciones también son posibles. Los sustratos utilizados han sido vidrios sodo-cálcicos (SLG) de entre 1 mm y 3 mm de grosor, desnudos o bien recubiertos con la capa de Mo necesaria para actuar como contacto posterior en las células. Durante el proceso de evaporación el portasustratos (situado en la zona superior de la cámara) gira y con él los sustratos, suavizando de este modo el efecto de direccionalidad producido por el hecho de tener una fuente puntual. Se promueve así una mayor homogeneidad entre los distintos sustratos. Para conocer el espesor evaporado de cada elemento la cámara cuenta con una microbalanza con cristal de cuarzo oscilatorio, que permite determinar el espesor de cada capa así como el ritmo de crecimiento. Durante las sucesivas evaporaciones la presión de trabajo es de alto vacío gracias a una bomba turbomolecular apoyada por una bomba rotatoria, que permite trabajar por debajo de 10⁻⁴ Pa. La evaporación de los elementos se realiza por medio de

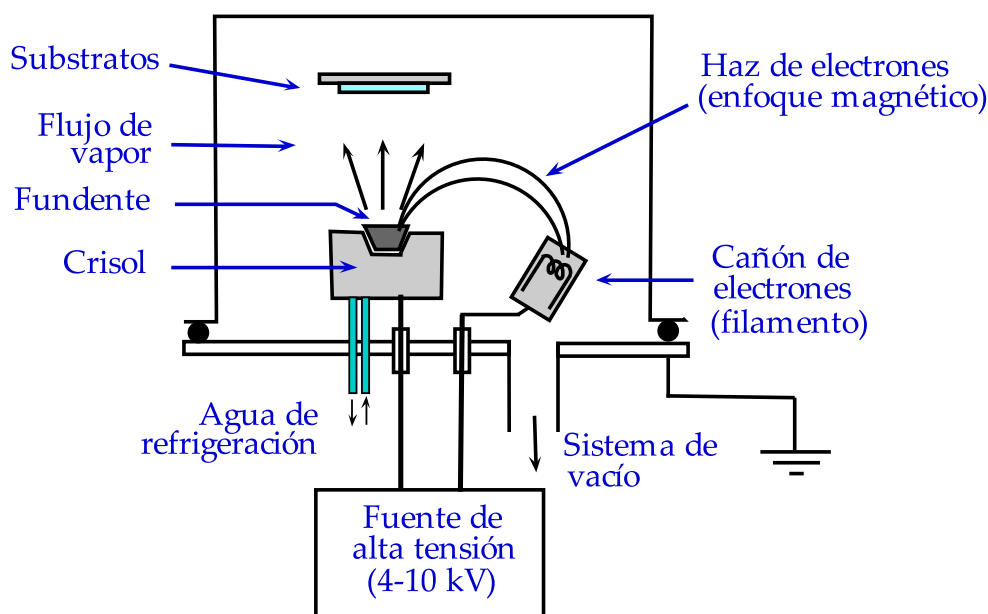


Figura 2.2: Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones.

cañón de electrones para el caso del In y Cu, y con evaporación térmica para el caso del Al. Estos procesos se detallan a continuación:

Evaporación por haz de electrones

La evaporación mediante bombardeo electrónico constituye una técnica muy apropiada para materiales de elevado punto de fusión. Además permite un buen control de la temperatura del crisol, y por tanto del ritmo de evaporación. El esquema del sistema de evaporación se encuentra ilustrado en la Figura 2.2.

El calentamiento de los materiales a evaporar (Cu 99.9 % e In 99.999 %) se produce por bombardeo de un haz de electrones de alta energía, de 8 kV, producido por el cañón de electrones. Los elementos se encuentran en distintos crisoles de grafito de 30 mm de diámetro, situados en un soporte giratorio de modo que mediante el control de su posición se determina cuál de los crisoles recibirá el haz de electrones. El funcionamiento del cañón se basa en un filamento incandescente (cátodo) que emite electrones por emisión termoiónica. Los electrones emitidos son acelerados hacia un ánodo polarizado a una tensión muy elevada. El ánodo en nuestro caso es el propio crisol. Para conducir los electrones hacia el crisol se utiliza un campo magnético, de modo que se evita que el filamento esté a la vista del crisol, lo que podría provocar contaminación debido a las impurezas desprendidas por el propio filamento. Este método permite focalizar el haz de electrones en un punto

o realizar un barrido por la superficie. La incidencia del haz libera una alta densidad de potencia sobre el sustrato, facilitando la evaporación de materiales con alto punto de fusión. El crisol se encuentra refrigerado para evitar problemas de contaminación asociados a la desgasificación por calentamiento de las paredes del mismo. El proceso se realiza dentro de una cámara de vacío con el objetivo de que los átomos evaporados sigan una trayectoria libre de colisiones hasta su condensación en el sustrato. Para alcanzar la temperatura de evaporación del metal se controla la potencia del haz de electrones, aumentando ésta de manera gradual para conseguir fundir el material de la manera más homogénea posible. Durante la etapa de calentamiento el crisol se encuentra cubierto por un obturador. El crisol se destapa en el momento en el que se alcanzan las condiciones óptimas de evaporación. Una vez depositado el espesor deseado sobre el sustrato, se cierra el obturador cortando la llegada de material al sustrato. El obturador permanecerá en esta posición durante la etapa de enfriamiento que se lleva a cabo mediante una disminución paulatina de la potencia del haz de electrones.

El sistema de evaporación mediante haz de electrones está formado por una fuente HVP (high voltage power supply), que genera la alta tensión necesaria para el cañón de electrones. La fuente permite una salida máxima de 5 kW, mientras que la tensión puede moverse en un rango de 4 a 10 kV, y la corriente de emisión de 0 a 500 mA, siendo ambos márgenes libremente ajustables gracias al controlador Genius. Éste permite también determinar la amplitud y frecuencia del haz de electrones. La operación de la fuente sólo es posible en combinación con el resto de los elementos que componen el sistema: controlador, sistema de vacío, crisol y filamento emisor de electrones.

Los parámetros experimentales que intervienen en el proceso de evaporación han sido seleccionados teniendo en cuenta los ajustes efectuados por anteriores usuarios del equipo.

Evaporación térmica

La evaporación térmica por resistencia resulta una opción muy apropiada para el caso de dopantes u otros elementos que se quieran depositar en una baja proporción. Para incluir esta opción la cámara de evaporación fue dotada de una fuente de corriente adicional de evaporación térmica. Debido al bajo coste de esta técnica, junto con su aplicabilidad para el Al, se ha considerado una opción adecuada para la evaporación de este elemento que es el de menor proporción atómica entre los precursores.

Para esta técnica se utiliza un crisol o barquilla de alto punto de fusión (tungsteno en nuestro caso) sobre el que se coloca el Al (99.999% de pureza) en estado sólido. Esta barquilla se encuentra sujeta entre dos bornes, por los que se hace circular una corriente

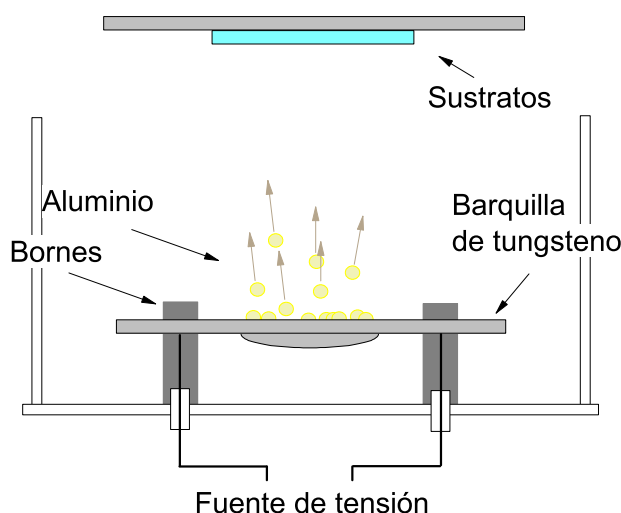


Figura 2.3: Esquema del montaje utilizado en la evaporación térmica.

aplicada por la fuente (Figura 2.3). Debido al efecto Joule la barquilla se calienta y con ella el Al que hay contenido en ella. La temperatura se va incrementando, lentamente, a medida que se aumenta la potencia establecida entre bornes, hasta alcanzar la necesaria para que el Al logre evaporar. Hasta ese momento el crisol se mantiene tapado con el obturador. En el momento de la evaporación se abre el obturador, permitiendo el depósito de Al, durante el tiempo necesario para conseguir el espesor calculado. Una vez alcanzado este valor se cierra el obturador y se procede a bajar la corriente para enfriar de manera homogénea el material. La alimentación eléctrica se hace desde el exterior de la campana de vacío, con una fuente de alimentación de bajo voltaje y alta corriente, para evitar la formación de descargas eléctricas.

2.1.2. Segunda etapa: Tratamiento térmico-selenización

La etapa de selenización consiste en la conversión de los precursores metálicos para dar lugar a las láminas de calcopirita. Ésto sucede mediante la exposición de dichos precursores calentados a alta temperatura a un ambiente de Se reactivo. En esta situación el Se difunde dentro de las capas metálicas reaccionando con el Cu, In y Al en la lámina. Numerosos factores como el estado químico, la uniformidad, morfología o el grado de aleación de los precursores influyen en el resultado final determinando la calidad de la lámina absorbente.

Los procesos de selenización se realizan en diferentes laboratorios y empresas por medio de diversas técnicas entre las que se incluyen el uso de H_2Se [139, 140], de dietil seleniuro ($(C_2H_5)_2Se$) [141, 142] o con el Se evaporado previamente sobre los precursores y calentado posteriormente [113, 143]. En nuestro laboratorio se apostó por la manera que se consi-

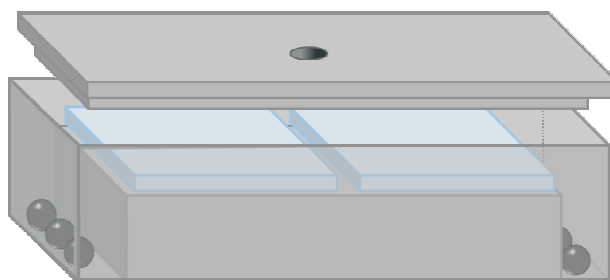


Figura 2.4: Esquema de la caja de grafito utilizada para la selenización de los precursores metálicos con dos vidrios colocados en el centro y bolitas de Se elemental en los extremos.

deró más compacta y de sencillo manejo que se detalla a continuación, consistente en el calentamiento simultáneo de los precursores metálicos y Se elemental colocado en un espacio próximo [144]:

La calcogenización se produce en el interior de un horno con atmósfera controlada que contiene un tubo de cuarzo con dos zonas de calentamiento independientes. Cada zona se encuentra provista de un termopar y está alimentada por un reostato que permite alcanzar temperaturas máximas de hasta 900°C . El tubo está diseñado de forma que permite un flujo controlado de gas (en este caso el gas empleado es Ar) y la colocación en su interior de dos cajas de grafito como la mostrada en la Figura 2.4. Cada caja está compuesta por dos partes: el recipiente en el que se colocan las muestras a selenizar con un tamaño máximo de $2 \times 6 \text{ cm}^2$ y el selenio sólido elemental; y la tapa, que encaja sobre el recipiente y que contiene una pequeña abertura en su centro para facilitar la salida del vapor de Se excedente. En configuraciones previas se había observado que las muestras de los calcogenuros presentaban baja adherencia al sustrato tras la selenización, debido ésto a gradientes en la distribución del Se durante el proceso de reacción, traduciéndose en tensiones residuales en la capa del calcogenuro [145, 146]. Como solución a este problema se opta por la preparación del absorbente en un espacio más próximo al Se, dentro de la caja de grafito. De este modo se favorece la cristalinidad y uniformidad superficial de la lámina absorbente gracias a la sobrepresión controlada de Se que compensa la posible pérdida o desorción de Se cuando comienza la formación de la calcopirita [147]. Es necesario por tanto ajustar convenientemente la cantidad de Se necesaria para este efecto, de manera que se genere sobrepresión pero que ésta no llegue a afectar negativamente a la formación de la película. Con este fin se han realizado experimentos para conocer cuál es el valor óptimo [148], que dependerá también de la cantidad o espesor de los precursores metálicos. Para las presentes condiciones se ha encontrado un valor óptimo de 180 mg de Se, que será el utilizado para todas las muestras analizadas en este trabajo.

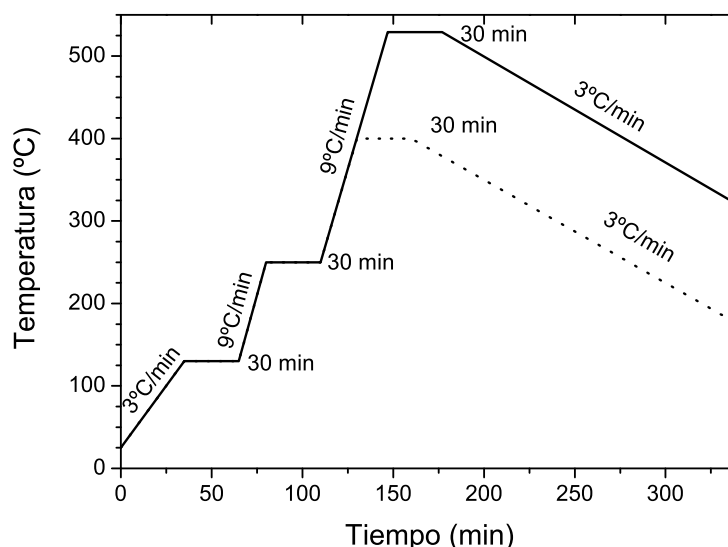


Figura 2.5: Perfil del proceso de selenización.

La selenización de las muestras se lleva a cabo a una presión de 10^5 Pa con un flujo de Ar que se mantiene constante durante todo el proceso. El tratamiento se realiza en tres etapas tal y como se describe en la Figura 2.5, en el que se elige la temperatura final manteniendo los tiempos de estabilización de los procesos en las mesetas (30 minutos). Las temperaturas de las etapas intermedias se fijaron de acuerdo a resultados previos [137, 144, 149] de forma que a 125°C se favorece la aleación de los elementos de los grupos I-III y posteriormente, a 250°C , se intenta favorecer la incorporación del Se, dado que éste sublima a 221°C . En la tercera meseta, aunque podrá ser variada, siempre se superarán los 500°C en la búsqueda de la completa formación del CIAS. La velocidad de enfriamiento es baja con el fin de minimizar las tensiones que se pudieran generar en la lámina del absorbente por las diferencias entre los coeficientes de expansión [150].

2.1.3. Tratamiento químico

El ataque de las películas en una solución de cianuro potásico, KCN, es el modo más común para quitar las fases de Cu_{2-x}Se superficiales [91, 151, 152], disminuyendo de este modo la rugosidad y los efectos perjudiciales que, como se ha indicado en la sección 1.3.3, este compuesto tiene en el rendimiento del dispositivo. El KCN tiene la interesante propiedad de atacar al Cu_{2-x}Se de una manera mucho más rápida que a otras posibles fases presentes en el absorbente, esto es para el CIAS las fases de CuAlSe_2 , de CuInSe_2 , Al_2Se_3 y In_2Se_3 [90, 153]. Ha de tenerse en cuenta también, por otro lado, que un ataque químico demasiado largo provoca una degradación en el rendimiento del dispositivo, por

lo que resulta necesario encontrar una situación de compromiso.

El tratamiento químico seguido en este trabajo ha sido establecido por investigadores anteriores [147, 154]. Consiste en una disolución en agua destilada de cianuro potásico KCN 0.5 M durante 2 minutos en un recipiente con agua calentada a 40 °C. Las muestras se aclaran posteriormente en agua destilada para eliminar los posibles restos de KCN.

2.1.4. Aplicación en heterouniones

Con el objetivo de ampliar y complementar el estudio de las láminas $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$, se ha llevado a cabo la preparación y caracterización de algunos dispositivos basados en las capas absorbentes desarrolladas. La estructura escogida para estas células es del tipo SLG/Mo/CIAS/ZnS ó In_2S_3 /AZO, para la que se han preparado todas las capas constituyentes mediante técnicas físicas de depósito (PVD). Para el contacto posterior se han utilizado principalmente láminas delgadas de Mo de 1.2 μm de espesor y resistencia laminar inferior a 1 Ω/sq , preparadas mediante pulverización catódica sobre los sustratos de vidrio mantenidos a temperatura ambiente. La elección de los parámetros de pulverización (potencia aplicada y flujo del gas Ar de proceso) se basa en estudios previos que han permitido alcanzar un equilibrio entre la tensión estructural, la adherencia y la conductividad eléctrica de las láminas. Ocasionalmente se han utilizado también chapas de Mo que actuaron como contacto posterior y sustrato. Como capas ventana se han aplicado láminas delgadas de ZnS o In_2S_3 de 100 nm de espesor que se han preparado mediante coevaporación sobre la capa absorbente, mantenida a 100-150 °C durante el proceso de formación del compuesto sulfuro. Estas capas ventana depositadas directamente sobre un vidrio colocado como testigo han presentado transmitancia óptica superior al 80 % para longitudes de onda alrededor de 550 nm, y altos valores de energía de gap del orden de 2.6 eV para el In_2S_3 [52] y superiores para el ZnS. Finalmente, para el contacto superior se han utilizado láminas de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al o AZO) de 700-800 nm de espesor y resistencia laminar en torno a 25 Ω/sq , preparadas mediante pulverización catódica a temperatura ambiente [155]. Las láminas de AZO obtenidas sobre el vidrio desnudo colocado como testigo presentaron una transmitancia media en la región visible (400-800 nm) de 85 %.

2.2. Caracterización de las láminas de $CuIn_{1-x}Al_xSe_2$

En la búsqueda de la optimización del proceso de preparación así como de las propiedades de las láminas absorbentes, resulta imprescindible llevar a cabo una

caracterización que permita relacionar los parámetros de crecimiento con los aspectos morfológicos, estructurales, ópticos y eléctricos de las láminas ya preparadas. Con este fin se han elegido las distintas técnicas que se detallan a continuación.

2.2.1. Caracterización óptica

Como se expone en la sección 1.3.4, las medidas ópticas de un semiconductor proporcionan información muy relevante a la hora de calcular su gap y conocer la absorción del material.

Se sabe que cuando la energía de la luz que incide sobre un material coincide con la energía de sus transiciones electrónicas o vibracionales parte de los fotones recibidos son absorbidos. Entonces la intensidad de luz I decae tras el paso por el medio absorbente de forma exponencial con la distancia z recorrida:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.2)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de la radiación y α es el *coeficiente de absorción lineal*. Este último parámetro se puede definir entonces como el coeficiente de proporcionalidad que expresa la cantidad de energía absorbida por una capa de semiconductor de espesor unidad cuando sobre él incide un haz de luz de intensidad unidad. Se expresa usualmente en cm^{-1} .

De cara a su aplicación directa en la caracterización de los materiales se puede relacionar el coeficiente de absorción del semiconductor y la energía del fotón incidente, $h\nu$, de acuerdo a la siguiente ecuación donde A es una constante y E_g el gap del material [93, 156, 157].

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^a \quad (2.3)$$

En esta expresión el exponente a caracteriza el proceso de transición electrónica entre las bandas de valencia y de conducción. Para transiciones directas permitidas, que es el caso de los absorbentes calcopiritas, se ha establecido $a = 1/2$ como ya se indicó en la ecuación 1.4 [67, 94-98, 101]. Esta ecuación se verifica únicamente en el borde de absorción del material, esto es, en la región donde se produce una variación brusca de α .

Haciendo uso de la ecuación anterior se ha obtenido de manera gráfica, mediante el ajuste de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, la anchura de la banda prohibida de las diferentes muestras en estudio. La intersección de la recta de ajuste con el eje de abscisas proporciona el valor de E_g y la pendiente de la recta el valor del factor A .

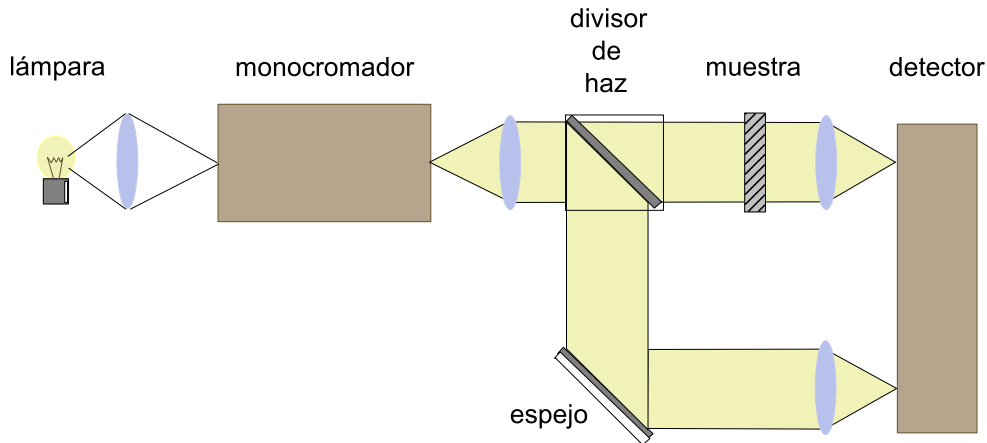


Figura 2.6: Esquema del espectrofotómetro para las medidas de transmitancia óptica.

El coeficiente de absorción y el valor del gap óptico de láminas delgadas pueden ser obtenidos por varios métodos, siendo el más sencillo de todos ellos el basado en las medidas de transmitancia y reflectancia recogidas mediante un espectrofotómetro. Se trata de una técnica no destructiva que no requiere de ningún tipo de preparación especial de la muestra. El esquema básico de funcionamiento del espectrofotómetro se encuentra representado en la Figura 2.6. Con las medidas de transmisión ($T(\%)$) y reflexión ($R(\%)$) realizadas se obtiene también, de una manera sencilla, la absorbancia de la muestra ($A(\%)$), de acuerdo a la siguiente expresión [1]:

$$A(\%) = 100 - T(\%) - R(\%) \quad (2.4)$$

La representación de este parámetro en función de la energía de los fotones que irradian al material aporta información interesante de cara sobre todo a la detección del borde de absorción.

La expresión del coeficiente de absorción en función de las transmitancia y reflectancia detectadas para la muestra de espesor t [158], a partir del cual se obtendrá la energía del gap del semiconductor es:

$$\alpha = \left(\frac{1}{t} \right) \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2}{2T} + \left[\frac{(1 - R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2.5)$$

Las medidas de transmitancia y reflectancia óptica han sido realizadas entre longitudes de onda $\lambda = 300 \text{ nm}$ y 1800 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda9. Para cubrir el rango de frecuencias desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, el

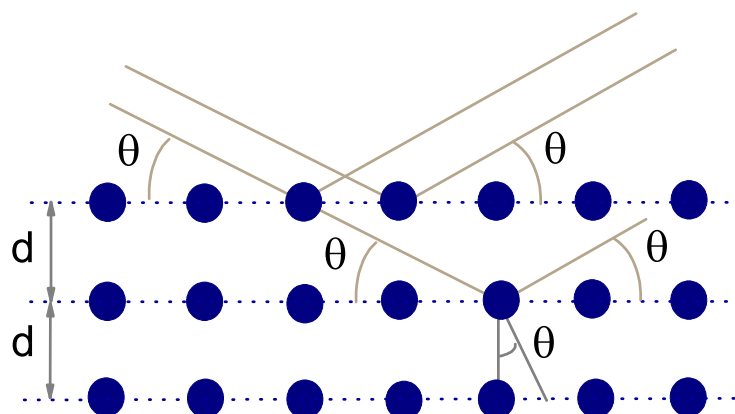


Figura 2.7: Reflexión de Bragg correspondiente a la familia de planos separados una distancia d .

equipo cuenta con dos lámparas, de deuterio (UV) y halógena (Vis-NIR) junto con sus monocromadores asociados. La señal monocromática es dividida mediante un pulsador de luz de forma que recorre simultáneamente dos caminos iguales: el primero es en el que se encuentra la muestra, el segundo es el que actúa como canal de referencia. Ambas señales se recogen en el detector, que depende del rango de longitudes de onda (detector de PbS para el NIR y un fotomultiplicador para el UV-Vis). La conmutación entre los detectores se produce en 860 nm. El sistema de detección cuenta con una esfera integradora que permite medir la radiación difusa.

Previamente a la realización de las medidas ópticas, se lleva a cabo en el equipo una corrección de fondo que permite establecer una línea base tomando como 100% de transmitancia el aire y como 100% de reflectancia el BaSO_4 que recubre la esfera integradora. Los datos de transmisión y reflectancia obtenidos con este procedimiento se registran a intervalos de 1 nm.

2.2.2. Caracterización estructural

Para la caracterización estructural se ha recurrido a la técnica de difracción de rayos X (XRD). Esta técnica resulta una herramienta muy útil en el análisis de las propiedades estructurales de los materiales cristalinos, puesto que aporta información sobre las diferentes estructuras cristalinas, parámetros de red, tamaño de grano, textura, fases presentes e incluso composición química.

La señal detectada para cada muestra, el difractograma, es el resultado de las interferencias constructivas de rayos difractados por los materiales cristalinos, esto es, los que verifican la *ley de Bragg*. Esta ley, obtenida de forma empírica, indica que para obtener

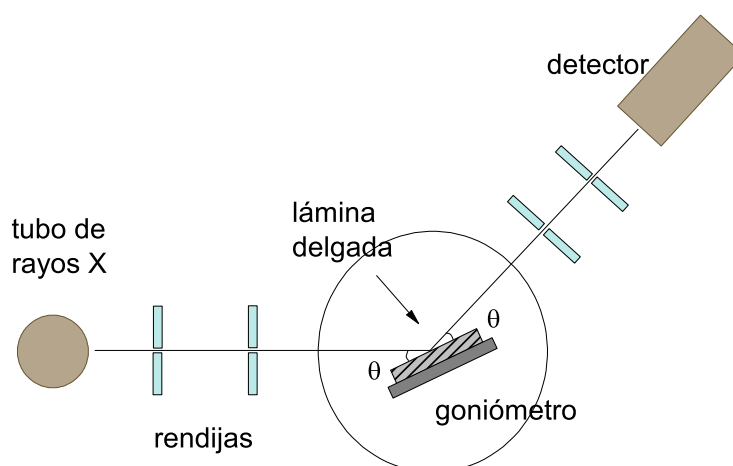


Figura 2.8: Esquema del difractómetro en configuración Bragg-Brentano.

una interferencia constructiva a partir de los rayos difractados en el material, la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por dos planos sucesivos ($2d\sin\theta$) debe ser un número entero (n) de veces la longitud de onda incidente, λ (Figura 2.7). Esto es:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.6)$$

A n se le conoce como orden de la difracción. La longitud de onda λ depende del elemento que se utilice como fuente de rayos X. En el instrumento utilizado en este trabajo el elemento emisor de radiación es el cobre, por lo que la longitud de onda característica (CuK_α) es $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Se utiliza este elemento de manera estándar para muestras policristalinas en lámina delgada, puesto que la radiación incidente es muy estrecha en energía, lo que permite resolver picos de difracción muy cercanos.

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un equipo Philips X'Pert, perteneciente al Centro de Ayuda a la Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. La configuración utilizada en este difractómetro es la que se muestra en la Figura 2.8, denominada estándar Bragg-Brentano o también $\theta - 2\theta$, donde los ángulos de incidencia y de detección se mantienen idénticos, variando ambos simultáneamente para estar en condición de reflexión en el rango adecuado.

De los difractogramas obtenidos se extrae información relevante haciendo uso de los conceptos o expresiones que se detallan a continuación:

Distancia interplanar

Se define como *familia de planos cristalinos* el conjunto formado por planos atómicos paralelos y equiespaciados una distancia d . En cristalografía se utilizan para definir a cada familia los *índices de Miller* (hkl), que corresponden a las componentes del vector de red recíproca \vec{K} . Se puede calcular entonces para cada estructura cristalina el valor de estas distancias interplanares, d , en función de los parámetros de la celda unidad, a , b y c . Puesto que la estructura del material calcopirita en estudio es tetragonal ($a = b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), se tiene:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.7)$$

Tamaño de cristal

Mediante la medida de la anchura a mitad de altura de los picos de difracción se puede hacer una estimación del tamaño medio de cristal haciendo uso de la *fórmula de Scherrer* [159]:

$$S = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

donde S es el tamaño medio del cristal en la dirección del plano (hkl), β es la anchura a altura mitad del pico de difracción (en radianes) y θ es la posición del pico de difracción. De esta ecuación se extrae además que para un tamaño de cristal dado (S constante), a medida que se aumenta el ángulo de difracción crecerá la anchura del pico.

Coefficiente de textura y grado de orientación preferencial

En principio la lámina delgada policristalina puede dar lugar a un difractograma igual al que produce un material en polvo, es decir, se espera detectar todos los picos de difracción con intensidades relativas iguales a las establecidas por el «Joint Committee of Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data» (JCPDS-ICDD) para el polvo correspondiente. Existirá en ese caso una distribución aleatoria de las orientaciones de los microcristales que componen la lámina, como el material en polvo. No obstante si la distribución en la orientación de los microcristales en la lámina no es aleatoria, sino que tiene, por distintas causas, unas orientaciones preferenciales, las intensidades relativas de los distintos picos no coincidirán con las del mismo material en polvo. Se dirá entonces que la lámina policristalina tiene una *textura* $\langle hkl \rangle$, o una *orientación preferencial* (opuesto al caso de orientación aleatoria). Por tanto, la textura de una lámina delgada policristalina puede ser evaluada comparando las proporciones obtenidas entre los picos de XRD medidos

con las correspondientes a las muestras en polvo (recogidos en los JCPDS) de la misma fase cristalina. Para determinar una orientación preferencial se suele utilizar el *coeficiente de textura* C_{hkl} , que se define como [160, 161]:

$$C_{hkl} = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} / \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (2.9)$$

donde $I(hkl)$ es la intensidad medida para el pico (hkl) de la película, $I_0(hkl)$ la intensidad del patrón para muestra de polvo, y n el número de picos de difracción considerados. De la definición dada para este coeficiente se deduce que un valor $C_{hkl} = 1$ indica una orientación aleatoria de todos los picos hkl , mientras que el mayor valor posible, $C_{hkl} = n$, se alcanzará con una única reflexión, cuando la película se encuentre completamente texturizada en esa dirección particular.

Para la comparación de diversas muestras como un todo resulta muy útil recurrir al parámetro *grado de orientación preferencial*, σ , que se define como:

$$\sigma = \sqrt{\sum \frac{1}{n} (C_{hkl} - 1)^2} \quad (2.10)$$

y puede tomar valores entre $\sigma = 0$ para las muestras con distribución aleatoria y $\sigma = \sqrt{n-1}$ para las muestras totalmente texturizadas en una dirección.

2.2.3. Caracterización morfológica

Para la caracterización morfológica se ha recurrido a las técnicas de perfilometría y microscopía electrónica de barrido.

Perfilometría

El perfilómetro se utiliza en este trabajo para conocer el espesor y rugosidad de las láminas en estudio, siendo estos parámetros de suma importancia en el comportamiento de las láminas. El instrumento utilizado es un perfilómetro *Veeco* tipo *Dektak 303*, que caracteriza la superficie de la muestra por medio de un barrido electromecánico con una aguja con punta de diamante. El software asociado al equipo permite seleccionar la velocidad, longitud y fuerza de barrido (parámetro al que habrá que prestar especial interés para no dañar la muestra). El movimiento vertical de la punta, consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada: la aguja está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador

diferencial de variable lineal que genera las señales eléctricas correspondientes al movimiento de la aguja. Este transformador produce una señal analógica proporcional al cambio de posición, la cual está condicionada y es convertida a formato digital a través de un convertidor analógico-digital de alta precisión y almacenada en un ordenador para su manejo.

Para determinar el espesor de las láminas delgadas se realiza un surco con una punta fina, que llega hasta la superficie del sustrato sin rayarlo. La precisión del equipo para las condiciones de medida utilizadas es de $\approx 10 \text{ \AA}$.

La rugosidad se obtiene por medio del programa de control y procesamiento de datos del perfilómetro, *Dektak 8*. La resolución lateral viene dada por el radio de la punta (del orden de media micra). El software calcula diferentes tipos de rugosidad. Para este trabajo se ha utilizado la rugosidad media aritmética \bar{R}_a , que da el promedio de la desviación respecto al valor medio [162]:

$$\bar{R}_a = \left(\sum_i y_i - y_m \right) / n \quad (2.11)$$

donde el valor medio viene dado por la expresión:

$$y_m = \left(\sum_i y_i / n \right) \quad (2.12)$$

siendo n el número de puntos considerados.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por otro lado, la microscopía electrónica de barrido, SEM, se utiliza para la caracterización de la topografía, capas superficiales, variaciones laterales, orientación del cristal, etc.

Se trata de la técnica representativa de las microscopías de barrido, en la que la sonda es un haz de electrones muy bien focalizado. Estos electrones llegan a la muestra produciendo numerosas señales, que precisarán de detectores apropiados para cada una de ellas. Algunos de los electrones incidentes pierden la mayor parte de su energía inicial y se reemiten desde la superficie con bajas energías (del orden de decenas de eV). Estos electrones son llamados electrones secundarios, y pueden escapar solo desde una zona muy superficial del sólido debido a su gran sección transversal de absorción. Dependiendo de la señal detectada, la microscopía SEM tiene diferentes métodos de operación. El más común es el que detecta

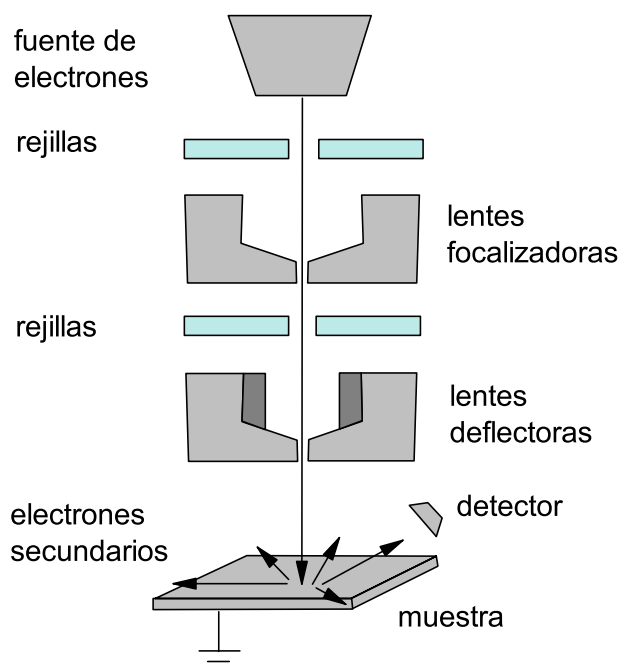


Figura 2.9: Esquema del microscopio electrónico de barrido.

dichos electrones secundarios (Figura 2.9).

Para el análisis de las muestras se han utilizado principalmente microscopios electrónicos de barrido HITACHI S2500, del grupo de Materiales Estructurales del CIEMAT. El voltaje de aceleración de los electrones utilizados ha sido de 20kV, lo que ha permitido conseguir imágenes de hasta 10k aumentos. Las muestras han sido analizadas morfológicamente tanto desde la superficie frontal como la sección transversal con el objetivo de identificar las diferentes capas y el tipo de crecimiento de las mismas. Puesto que el sustrato utilizado (vidrio) tiene carácter aislante, resulta necesario la colocación de una cinta de grafito conductora que permita la liberación de los electrones desde la capa absorbente hacia el portamuestras del microscopio, puesto que de lo contrario el vidrio queda cargado e impide la adquisición de imágenes. En el caso de las imágenes transversales se ha optado por depositar sobre la sección a observar una fina capa de C.

2.2.4. Análisis de composición

Con el fin de conocer la composición atómica de las muestras en estudio se ha recurrido a las técnicas de EDX y SIMS, detalladas en los párrafos siguientes.

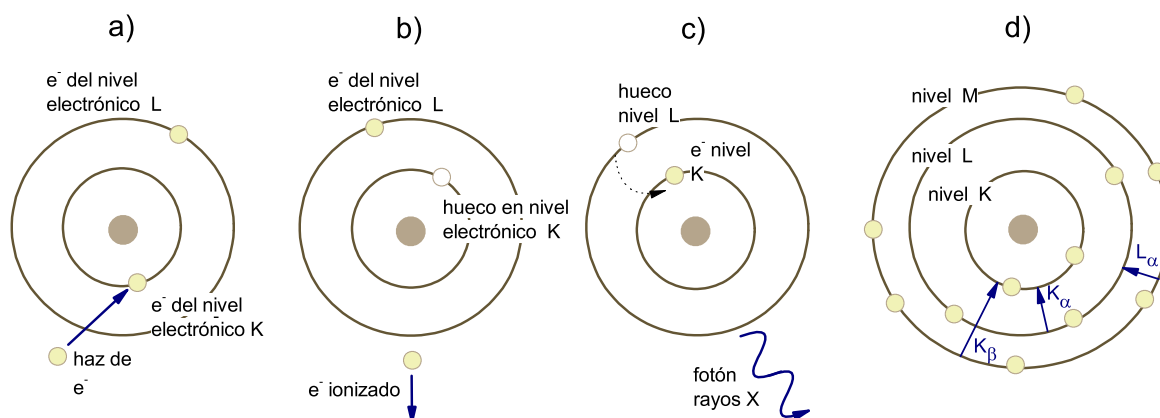


Figura 2.10: Esquema de la generación de rayos X por átomos de la muestra observada con microscopio de electrones secundarios. a) Un electrón del haz transfiere energía a un electrón de la muestra; b) el electrón de la muestra es ionizado y abandona el átomo, dejando un estado de energía vacío; c) un electrón de una capa externa ocupa este hueco, resultando en un exceso de energía que se libera en forma de un fotón de rayos X. d) Diferentes transiciones permitidas. Cada una de ellas proporciona energías de rayos X características de la naturaleza del átomo.

Dispersión de energía de rayos X (EDX)

Los microscopios electrónicos de barrido pueden tener acoplado un detector EDX que permite un análisis semi-cuantitativo del porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en las muestras. Para ello se usa el SEM de manera que un haz muy focalizado de electrones bombardea la muestra de modo que las distintas especies (elementos) se excitan emitiendo rayos X característicos. La intensidad y la energía de estos rayos X es registrada. Cada energía o longitud de onda detectada corresponde a una transición (i.e. K_α , K_β , L_α , L_β ...) de un elemento presente en la muestra, como se ilustra en la Figura 2.10. La técnica se considera generalmente no destructiva y se aplica típicamente a muestras planas y pulidas. La detección de los rayos X se encuentra limitada por la pequeña diferencia de energía ΔE_m que puede ser resuelta por EDX. Si ΔE_m es mayor que la diferencia de energía entre dos transiciones, los picos detectados se solaparán y la medida de composición no será del todo fiable.

Para el estudio de cada muestra se han realizado análisis en diferentes puntos, a 22kV, para conseguir así información de la composición y a la vez de la homogeneidad en superficie.

Cabe destacar que la elección de esta técnica para los análisis de composición se debe a la resolución que presenta respecto al oxígeno, elemento que se considera muy relevante de cara al estudio de las películas, puesto que da cuenta del grado de oxidación de los

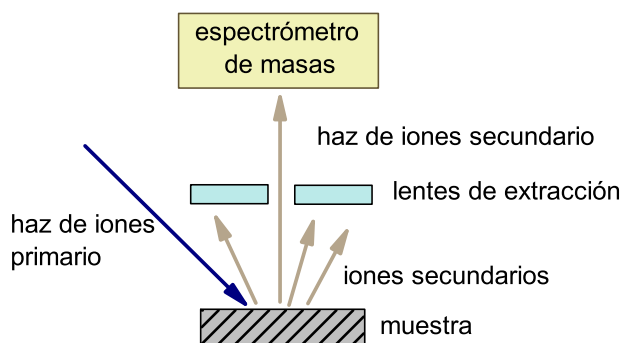


Figura 2.11: Esquema del sistema experimental SIMS.

compuestos.

Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS)

Esta técnica es utilizada para conocer la distribución en profundidad de los elementos presentes en la muestra. El funcionamiento básico de esta espectroscopía consiste en el bombardeo mediante un haz de iones primarios de la muestra en análisis. Cuando los iones del haz, con energías de pocos keV, golpean la muestra hacen que se emitan átomos, aglomerados y fragmentos de moléculas, algunos de ellos ionizados. Estos iones secundarios son analizados mediante un espectrómetro de masas. Para ello se deben extraer de la muestra y filtrarlos posteriormente mediante lentes, como se ilustra en la Figura 2.11. El instrumento utilizado en este trabajo, perteneciente a la Universidad de Northumbria, está equipado con una fuente de iones Hiden Analytical IG 20 y un espectrómetro de masas de cuadrupolo. La presión base de trabajo siempre se ha encontrado por debajo de $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. La configuración del instrumento permite utilizar haz de iones de O_2 para analizar los iones positivos procedentes de la muestra, mientras que los iones de Ar hacen posible el análisis tanto de los iones de la muestra positivos como negativos. Se ha utilizado una energía de impacto de 3.5 keV y una corriente del haz de 400nA para bombardear una superficie de $500 \times 500 \mu m$. Los datos se filtraron a un 10% del área con el fin de eliminar cualquier efecto de las paredes laterales del cráter producido por el bombardeo.

2.2.5. Caracterización eléctrica

Dada la naturaleza de semiconductor de las láminas preparadas para este trabajo, así como el objetivo de ser implementadas en dispositivos electrónicos, resulta de gran utilidad conocer su comportamiento eléctrico de manera individual o bien en conjunto

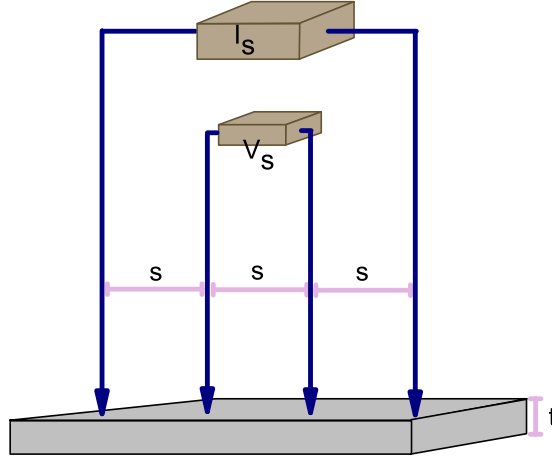


Figura 2.12: Esquema de medida eléctrica con técnica de cuatro puntas.

con las otras capas destinadas a completar la célula solar. Para ello se ha recurrido a las medidas de resistencia laminar, curva I-V y respuesta espectral.

Resistencia eléctrica laminar

El método más común para la medida de la resistividad eléctrica de semiconductores es la técnica de las cuatro puntas alineadas de contacto. De acuerdo a la disposición mostrada en la Figura 2.12 en la que todas las puntas se encuentran alineadas y equiespaciadas a una distancia s , se hace pasar una corriente conocida y constante I_s entre las puntas exteriores, midiendo el voltaje V_s entre las dos interiores. Se ha comprobado que para láminas delgadas, en las que el espesor, t , es mucho menor que el tamaño de la muestra, la resistividad R viene dada por la ecuación [163]:

$$R = \frac{V_s}{I_s} 2\pi s \quad (2.13)$$

De ésta se extrae que la resistencia laminar R_s de una lámina delgada de dimensiones laterales infinitas (consideración válida para el caso en el que $s \ll$ dimensiones de la muestra), vendrá dada por:

$$R_s = \frac{V_s \pi}{I_s \ln 2} \quad (2.14)$$

y de este modo la resistividad ρ de la lámina se calculará de acuerdo a:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (2.15)$$

El equipo utilizado para realizar estas medidas ha sido un *Veeco FPP5000* que utiliza como electrodos cuatro puntas separadas 1.56 mm.

Curva I-V y Respuesta Espectral

Para determinar los parámetros característicos de una célula solar, esto es, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el potencial de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de forma (FF), que permiten calcular la eficiencia de conversión fotovoltaica η (%) (ver sección 1.1.1), es necesario medir su curva I-V en iluminación. De igual modo resulta muy interesante evaluar las características I-V de la unión formada entre la capa absorbente calcopirita y el contacto posterior de Mo sobre el que se ha crecido, con objeto de verificar su carácter óhmico y determinar la resistencia de contacto.

Las medidas de las curvas I-V realizadas sobre la bicapa (absorbente + Mo) se han tomado en oscuridad y a temperatura ambiente. Asimismo las características I-V de las células desarrolladas han sido obtenidas primero en oscuridad y posteriormente en iluminación estándar con un simulador solar ORIEL de clase A, que consta de una lámpara de xenon regulada para una intensidad de iluminación $P_{sol} = 100 \text{ mW/cm}^2$ con distribución espectral AM 1. Todo el sistema de medida está controlado con un ordenador a través de una interfaz GPIB con un programa desarrollado en el CIEMAT.

Otra medida que caracteriza una célula solar es su curva de eficiencia cuántica $QE(\lambda)$. Para obtenerla se ilumina la célula con fotones de una longitud de onda conocida y se mide el número de electrones que circulan por el exterior, esto es, la fotocorriente espectral (I_f). La eficiencia cuántica definida para cada longitud de onda de los fotones es el cociente entre ese número de electrones y el número de fotones incidentes sobre la célula ($e\Phi$, siendo e la carga del electrón y Φ el flujo de fotones entrantes):

$$QE(\lambda) = \frac{I_f}{e\Phi} \quad (2.16)$$

Así definida, la eficiencia cuántica $QE(\lambda)$ indica el número de portadores de carga generados por cada fotón incidente por lo que también se suele denominar como eficiencia cuántica externa para distinguirla de la eficiencia interna donde se descuentan las pérdidas por reflexión en la superficie exterior de la célula.

Las medidas de fotocorriente espectral se han realizado en un sistema Optosolar SR300, en el rango de longitudes de onda entre 300 y 1150 nm.

Parte II

Resultados y Discusión

Capítulo 3

Influencia de la secuencia y de la temperatura de selenización

El principal objetivo de este capítulo es conocer el papel que juega la secuencia evaporada de los precursores metálicos en la formación del compuesto $Cu(In, Al)Se_2$. La técnica empleada durante la primera parte del método de crecimiento, la evaporación secuencial de los metales, presenta la ventaja de permitir conocer cuál es la influencia que los diferentes apilamientos tienen en la completa formación del compuesto. Experimentos de este tipo, con distintas secuencias, ya han sido realizados previamente para los compuestos $Cu(In, Ga)Se_2$ y $Cu(In, Al)Se_2$ [147, 154]. Apoyándose en los resultados obtenidos en esos estudios ha surgido el trabajo que aquí se presenta, que trata de conocer en particular la influencia de las últimas capas evaporadas en la secuencia precursora, y más concretamente de la capa de Al. De este modo se han analizado las variaciones que aparecen entre las muestras selenizadas de $1.1\ \mu\text{m}$ de espesor, formadas a partir de películas precursoras con últimas capas metálicas de aluminio o indio. Las secuencias precursoras utilizadas han sido $SLG/In/Cu/In/Al$ y $SLG/In/Cu/Al/In$. Resaltando la importancia de la localización del Al se denominan a estas películas *Al-out* y *Al-in* respectivamente, tal como se indica en la Tabla 3.1.

Por otro lado dichas muestras, preparadas con ambas secuencias precursoras, han sido sometidas a distintos procesos de selenización en los que se han seleccionado diferentes temperaturas máximas para conocer su influencia en la formación del compuesto y a su vez encontrar el proceso óptimo de preparación. La temperatura última alcanzada se ha variado desde $400\ ^\circ\text{C}$ hasta $550\ ^\circ\text{C}$. Es bien conocido que la temperatura necesaria para obtener CIAS es más elevada que la utilizada para la completa formación de CIS ($400\ ^\circ\text{C}$ - $500\ ^\circ\text{C}$) [111, 112, 136]. De este modo, con el objetivo de simplificar el análisis

de los resultados, se han diferenciado los análisis para las muestras selenizadas a *bajas temperaturas* (400 °C, 450 °C y 500 °C), donde no se espera encontrar formado totalmente el CIAS, y a *altas temperaturas* (520 °C, 540 °C y 550 °C) donde se busca la temperatura óptima de formación. El estudio se ha llevado a cabo comparando el comportamiento de las muestras con las dos secuencias precursoras para los rangos de *bajas* y *altas temperaturas*.

Ciertas propiedades de las láminas precursoras han sido también analizadas antes del proceso de selenización para conocer con más detalle las circunstancias iniciales de las dos secuencias utilizadas para la formación, las diferencias o similitudes que aparecen entre ellas.

<i>Muestras</i>	<i>Secuencia</i>	x_{calc}	m_{calc}	$t_{prec}(\mu m)$	$T_{selen}(\text{ }^{\circ}\text{C})$
<i>Al-out</i>	[SLG/In/Cu/In/Al]	0.4	0.8	0.4	400-550
<i>Al-in</i>	[SLG/In/Cu/Al/In]	0.4	0.8	0.4	400-550

Tabla 3.1: Condiciones base de evaporación y selenización de las muestras analizadas en este capítulo. Se especifican las proporciones atómicas calculadas ($Al/(In + Al) = x_{calc}$ y $Cu/(In + Al) = m_{calc}$), el espesor de la lámina precursora ($t_{prec}(\mu m)$) y el rango de temperaturas de selenización ($T_{selen}(\text{ }^{\circ}\text{C})$).

3.1. Composición y propiedades estructurales (EDX y XRD)

Los análisis de composición han sido realizados para las láminas de los precursores metálicos así como para las muestras calentadas a *altas temperaturas*. Los resultados obtenidos para las proporciones atómicas, ilustrados en la tabla 3.2, muestran un gran acuerdo entre las proporciones atómicas evaporadas y las obtenidas mediante EDX para las películas ya selenizadas. Esto indica que las posibles diferencias que puedan aparecer en los análisis sucesivos no vienen producidas por cambios de composición de los metales evaporados o del selenio incorporado.

Respecto a las propiedades estructurales, en las Figuras 3.1 y 3.2 se puede observar la evolución de la estructura cristalina para las dos secuencias, *Al-out* y *Al-in*, con la temperatura, donde los diagramas están representados de manera logarítmica para resaltar todos los picos. En todos los diagramas obtenidos mediante XRD se distingue la presencia

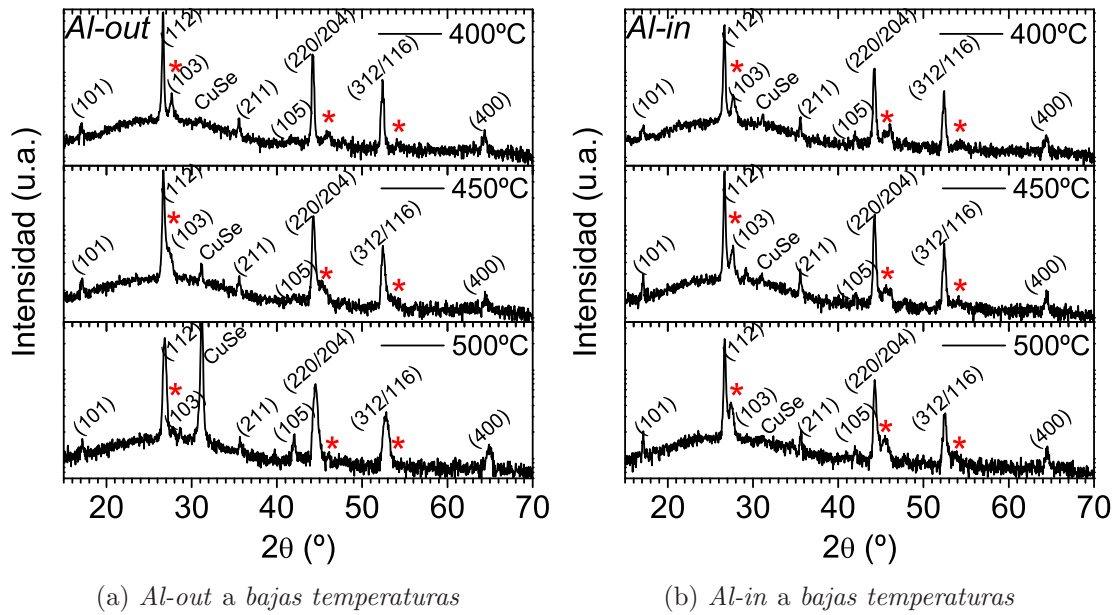


Figura 3.1: Diagramas de difracción de las muestras selenizadas a *bajas temperaturas*, 400 °C, 450 °C y 500 °C. Los picos indexados corresponden con CIS calcopirita, mientras que los picos señalados con asteriscos en rojo indican la presencia de fases CIAS ricas en Al.

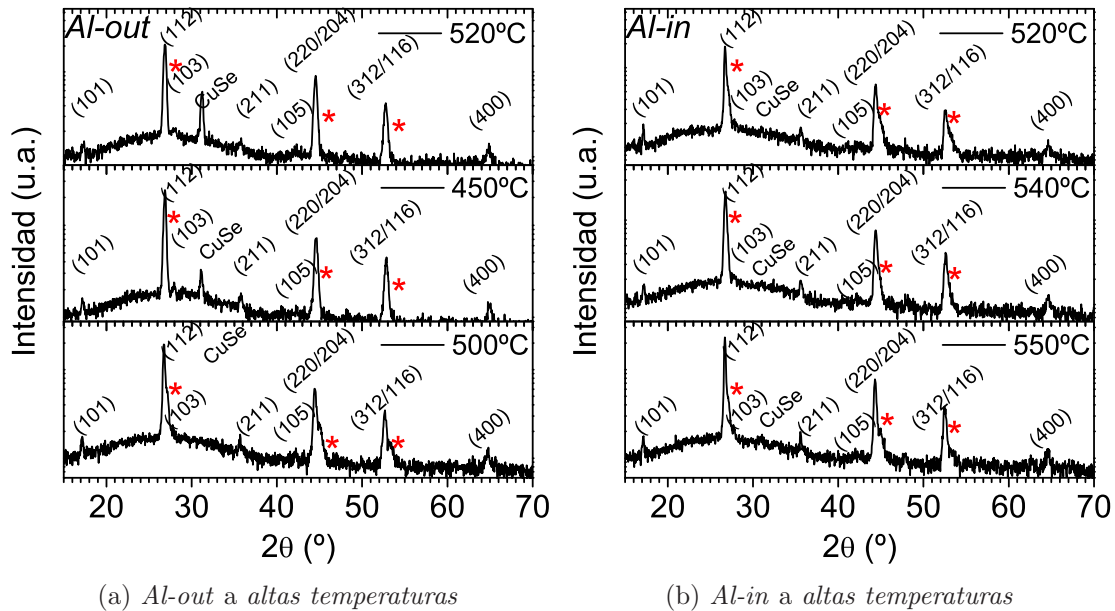


Figura 3.2: Diagramas de difracción de las muestras selenizadas a *altas temperaturas*, 520 °C, 540 °C y 550 °C. Los picos indexados corresponden con CIS calcopirita, mientras que los picos señalados con asteriscos en rojo indican la presencia de fases CIAS ricas en Al.

Muestra	Al/(Al+In)	Cu/(Al+In)	Se/(Se+Al+In)
<i>Al-out</i> precursores	0.4	0.8	—
<i>Al-out</i> 520 °C	0.4	0.7	1.0
<i>Al-out</i> 540 °C	0.4	0.8	1.0
<i>Al-out</i> 550 °C	0.4	0.7	1.0
<i>Al-in</i> precursores	0.4	0.8	—
<i>Al-in</i> 520 °C	0.4	0.9	0.9
<i>Al-in</i> 540 °C	0.3	0.8	1.0
<i>Al-in</i> 550 °C	0.4	0.8	0.9

Tabla 3.2: Proporciones atómicas obtenidas mediante EDX de las muestras evaporadas con las dos secuencias metálicas probadas *Al-out* y *Al-in*, sin selenizar (precursores) y selenizadas a *altas temperaturas*.

de los picos de baja intensidad (101), (103), (211) y (105) típicos de la calcopirita junto con los picos principales (112), (220)/(204), (312)/(116) y (400) (comunes con la estructura esfalerita [164]), todos ellos en posiciones angulares que indican la formación del CIS con estructura calcopirita [165] en estas películas. En los diagramas ilustrados se detecta además la presencia de CuSe [166] junto con la estructura CIS principal.

Si se analiza el comportamiento estructural de las dos secuencias a *bajas temperaturas* (Figura 3.1) se aprecia que éste es en general muy similar para ambas secuencias: las muestras selenizadas a 400 °C exhiben la misma posición angular para el pico (112), correspondiente a una distancia interplanar $d = 3.35 \text{ \AA}$. La posición de este pico indica que a la temperatura especificada ya se ha producido la formación de la calcopirita CIS, aunque la presencia de otros picos de menor intensidad identificados a la derecha de los principales (señalados con asteriscos rojos) da cuenta de la formación de fases de CIAS con distancias interplanares reducidas respecto al CIS y con una menor cristalinidad. No obstante a 500 °C aparece una diferencia notable entre las muestras preparadas con ambas secuencias precursoras, dado que en la película perteneciente a la secuencia *Al-out* se produce un aumento de la intensidad del pico atribuido a CuSe, además de un ensanchamiento en los principales picos de difracción.

El análisis del comportamiento estructural de las muestras preparadas a *altas temperaturas* (520 °C, 540 °C y 550 °C) se puede extraer de la Figura 3.2. Se detectan de nuevo en los diagramas de difracción de rayos X para estas películas los principales picos

correspondientes a la estructura calcopirita además de las fases secundarias de CuSe que disminuyen o desaparecen para la temperatura más alta. Nótese que de manera análoga a lo indicado en la Figura 3.1, se han colocado asteriscos coloreados en la Figura 3.2 en las mismas posiciones que se encontraban en el gráfico anterior. Se observa que, si bien no se identifican picos tan marcados como en las *bajas temperaturas*, se aprecia un ensanchamiento de los picos coincidiendo con la posición de los asteriscos, especialmente para la secuencia *Al-in* (Figura 3.2b) y para la muestra de secuencia *Al-out* selenizada a 550 °C (Figura 3.2a).

Un estudio más pormenorizado de estas medidas se puede realizar a partir de la Figura 3.3, donde se representa en detalle el pico principal (112). En la Figura 3.3a, correspondiente a la secuencia *Al-out*, se aprecia que este pico se encuentra en la misma posición para las muestras calentadas a 520 °C y 540 °C, correspondiente con una distancia interplanar $d = 3.31 \text{ \AA}$. Cuando la película es llevada hasta la temperatura mayor, 550 °C, se aprecia un retroceso del pico principal, lo que refleja una menor incorporación efectiva del Al en la matriz del CIAS. Sin embargo a esta temperatura este pico exhibe también un hombro, lo que indica separación de fases con distintos contenidos de Al. Aplicando la ley de Vegard a las reflexiones detectadas se extrae que la proporción de Al presente en las distintas fases encontradas en esta muestra varía en un rango de $0.1 \leq x \leq 0.5$. Por otro lado el pico (112) correspondiente a la secuencia *Al-in* a *altas temperaturas* se puede ver en la Figura 3.3b, donde se observa que las películas selenizadas a 520 °C y 550 °C muestran la misma localización para su pico principal (26.70°), e igualmente exhiben hombros a mayores ángulos. El máximo desplazamiento del pico principal hacia ángulos mayores se obtiene a 540 °C correspondiente con una distancia interplanar $d = 3.33 \text{ \AA}$. Este pico exhibe además un ensanchamiento que da cuenta de la asimetría del mismo.

Se tiene por tanto que ambas secuencias apenas influyen en las propiedades estructurales del compuesto en las primeras fases de su cristalización, esto es, por debajo de 500 °C. A partir de esta temperatura sin embargo se empiezan a vislumbrar diferencias que podrían afectar a la correcta formación del compuesto. Esto parece indicar que el Al no empieza a tomar parte del proceso hasta que la película se encuentra en el entorno de esta temperatura.

En la Figura 3.4 se ilustra la dependencia de la distancia interplanar del pico (112), $d(112)$, obtenida a partir de los diagramas anteriormente mostrados, con la temperatura para las dos secuencias en estudio. El gráfico se encuentra acotado entre los valores estándar para CIS ($d = 3.35 \text{ \AA}$) y el valor calculado con la ley de Vegard para una proporción atómica de Al de $x=0.4$ ($d = 3.29 \text{ \AA}$). Se observa que ambas secuencias muestran tendencias análogas: el incremento de la temperatura de selenización promueve la formación de CIAS con una

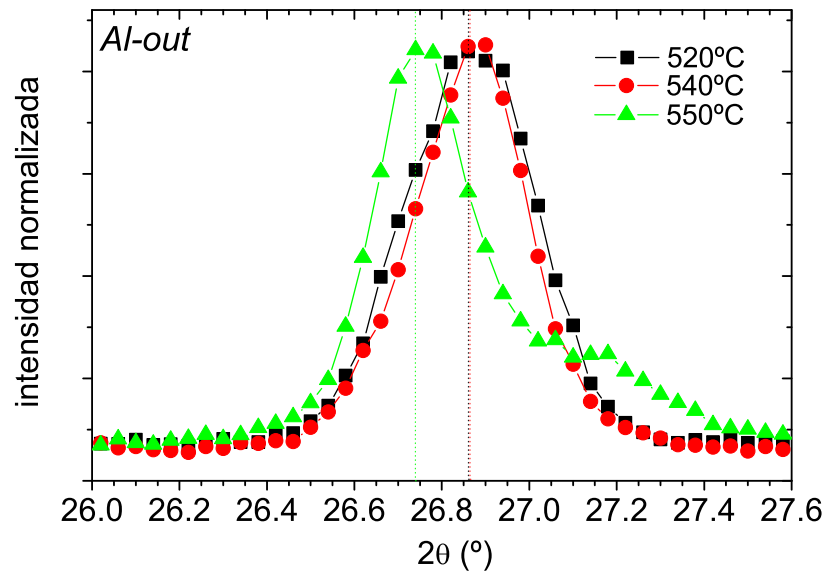
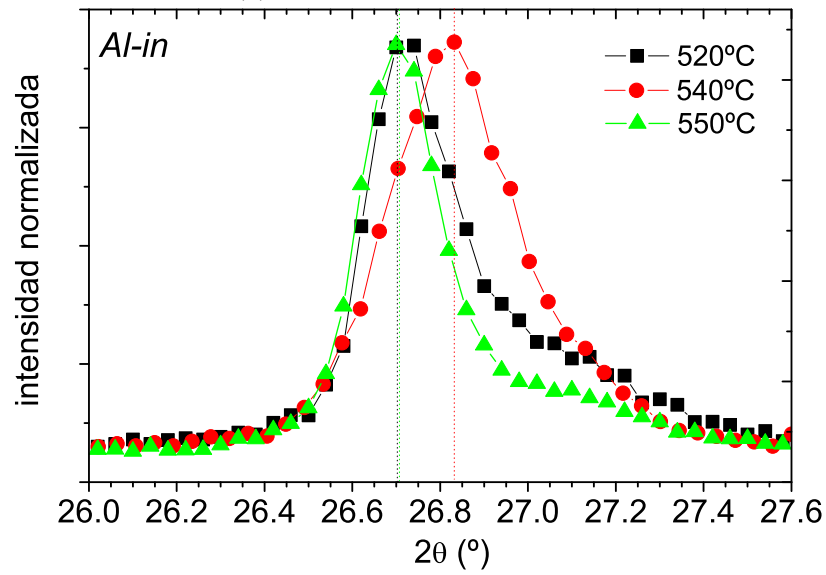
(a) *Al-out* a altas temperaturas(b) *Al-in* a altas temperaturas

Figura 3.3: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras selenizadas a *altas temperaturas*, 520 °C, 540 °C y 550 °C.

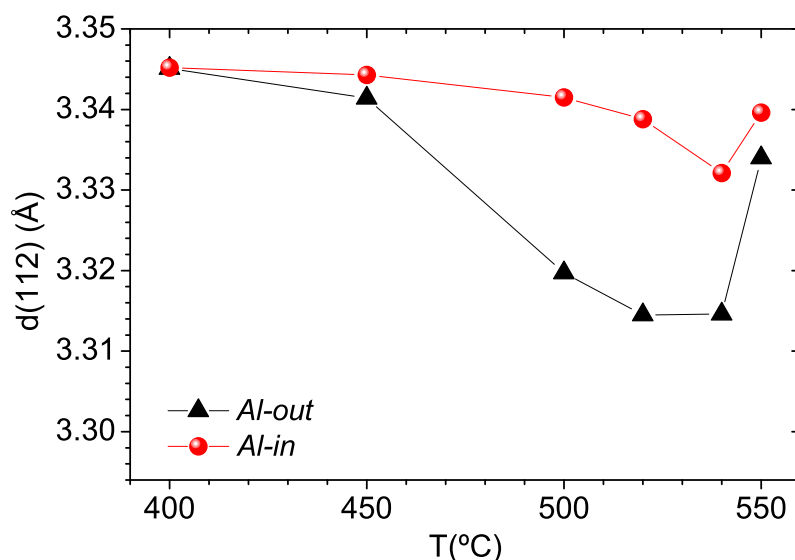


Figura 3.4: Variación de la distancia interplanar con la temperatura para las muestras correspondientes a las secuencias precursoras *Al-out* y *Al-in*.

menor distancia interplanar, hasta un mínimo obtenido en 540 °C. Las películas preparadas con la secuencia *Al-out* muestran un mayor desplazamiento del parámetro $d(112)$ respecto al CIS, llegando hasta $d = 3.31 \text{ \AA}$, lo que apunta a una mayor incorporación del Al en la red cristalina calcopirita. Para las muestras correspondientes a ambas secuencias el incremento de la temperatura hasta 550 °C implica el incremento del valor de $d(112)$, lo que indica una menor incorporación del Al. En todos los casos el valor de $d(112)$ es mayor que el esperado para $x=0.4$, manifestando que la sustitución en la red cristalina de átomos de In por átomos de Al no es completa, viéndose incluso menos favorecida en el caso de la secuencia *Al-in*.

Con objetivo de medir el efecto que la secuencia de evaporación de los precursores y la temperatura de selenización tienen sobre la textura y orientación preferencial de las muestras, se ha estudiado el coeficiente de textura C_{hkl} para las reflexiones mostradas en el espectro de difracción, excluyendo la reflexión (103) debido al solapamiento que se produce con el ensanchamiento del pico (112). Estos coeficientes han sido calculados por medio de la ecuación 2.9, considerando $n=7$. Los patrones utilizados como referencia, dada la inexistencia de aquellos para CIAS, han sido los de CIS [165]. Debido a la dificultad para distinguir los picos existentes en los dobletes (220)/(204) y (312)/(116), sólo se ha considerado un pico, usando la intensidad más elevada registrada en las medidas y la intensidad de los picos $I_0(220)$ y $I_0(312)$ de los patrones de referencia respectivamente. De acuerdo con estos cálculos el hecho de que C_{hkl} tome el valor $C_{hkl} = 1$ indica una orientación

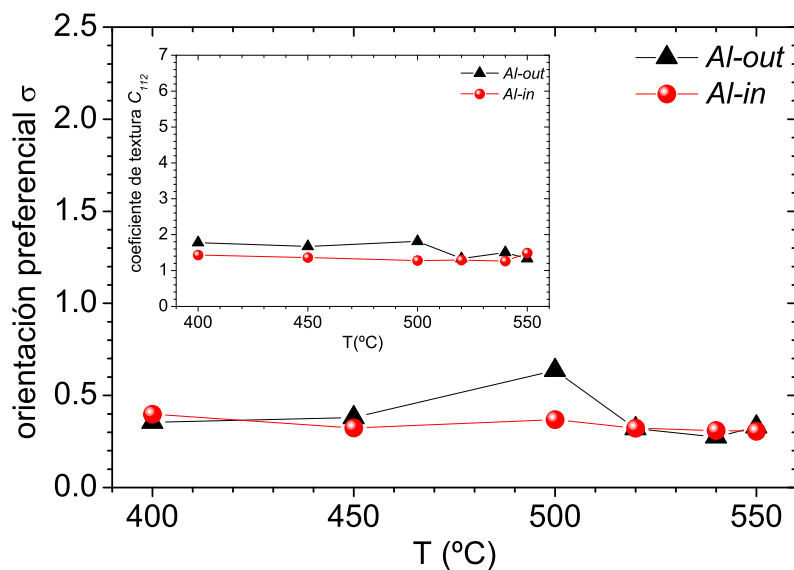


Figura 3.5: Variación del grado de orientación preferencial con la temperatura de selenización para las muestras correspondientes a las secuencias precursoras *Al-out* y *Al-in*. El gráfico insertado muestra análogamente la variación del coeficiente de textura en el plano (112).

aleatoria para todos los picos hkl , mientras que si toma el valor mayor posible que en este caso es $C_{hkl} = 7$ (se obtendría para una sola reflexión) las muestras estarán totalmente texturizadas en esa dirección particular. Como se muestra en el gráfico insertado en la Figura 3.5, C_{112} permanece invariante para el rango de temperatura estudiado, lo cual se observa también para las otras C_{hkl} . C_{112} presenta los valores más altos respecto a los demás coeficientes C_{hkl} de la misma muestra, indicando una moderada texturización en el plano (112). Las películas de la secuencia *Al-out* se encuentran algo más texturizadas que las que han sido preparadas con la secuencia *Al-in* para las *bajas temperaturas*. No obstante ambas resultan igualmente texturizadas para las *temperaturas altas*.

Análogamente se ha analizado el grado de orientación preferencial, σ , extraído a partir de la ecuación 2.10, que pondera la texturización de la muestra en los diferentes planos. La orientación preferencial, representada en la Figura 3.5 para las distintas muestras y secuencias, ilustra valores lejos del máximo esperado para películas totalmente orientadas, correspondiente a un valor de $\sigma = 2.5$, lo que confirma la aleatoriedad de las muestras. Estos resultados son comunes para láminas de calcopirita preparadas por el método en dos etapas [138, 167].

Por último se ha estimado el tamaño medio de los cristales orientados en la dirección perpendicular al plano (112) de acuerdo a la fórmula de Scherrer (ecuación 2.8). Los

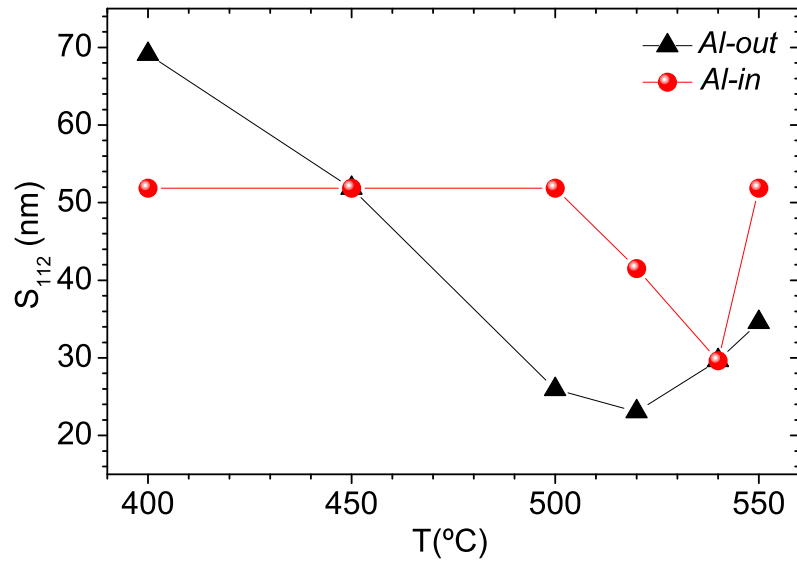


Figura 3.6: Evolución del tamaño medio de cristal con la temperatura de selenización para las muestras correspondientes a las secuencias precursoras *Al-out* y *Al-in*.

resultados como función de la temperatura de selenización se encuentran representados en la Figura 3.6. Los datos obtenidos indican que el tamaño medio de cristal derivado del pico más intenso de las muestras de secuencia *Al-out* decrece bruscamente a bajas temperaturas desde $S_{112} = 69 \text{ nm}$ para $T=400^\circ\text{C}$ hasta $S_{112} = 26 \text{ nm}$ para $T=500^\circ\text{C}$, mientras que las muestras depositadas con el aluminio como capa intermedia en los precursores el tamaño de cristal permanece constante a $S_{112} = 52 \text{ nm}$. A altas temperaturas la secuencia *Al-out* presenta pequeños tamaños de cristal, en el rango $S_{112} = 23 - 30 \text{ nm}$ para las temperaturas $T=520^\circ\text{C}-540^\circ\text{C}$, que corresponden con los valores menores de distancia interplanar. La secuencia *Al-in* también muestra el mínimo de $S_{112} = 30 \text{ nm}$ a $T=540^\circ\text{C}$. Aumentando la temperatura hasta $T=550^\circ\text{C}$ las películas de *Al-out* incrementan su tamaño de grano hasta 35 nm , mientras que para *Al-in* se incrementa hasta 52 nm . Comparando las Figuras 3.4 y 3.6 se observa una evolución paralela del tamaño de cristal y la distancia interplanar que indica que la formación de CIAS con mayor incorporación de Al en la red conlleva un menor tamaño de cristal [168].

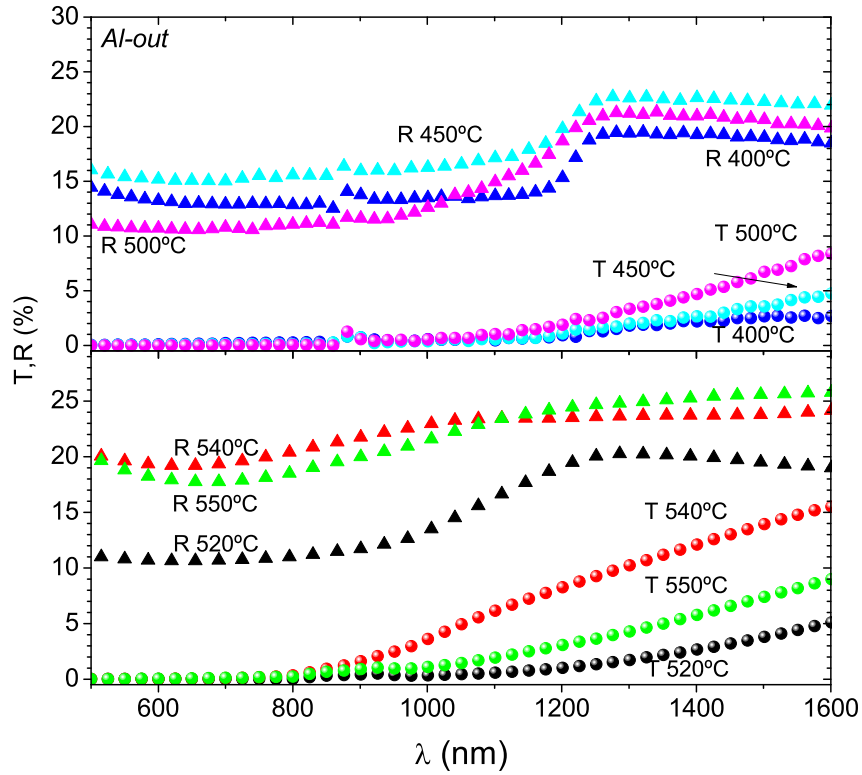


Figura 3.7: Diagramas de transmisión y reflexión de las muestras preparadas con la secuencia *Al-out* para *bajas* y *altas temperaturas* en los gráficos superior e inferior respectivamente.

3.2. Propiedades ópticas

Los espectros de transmisión, $T(\%)$, y reflexión, $R(\%)$, de todas las muestras preparadas con secuencias precursoras *Al-out* y *Al-in* se encuentran representados en las Figuras 3.7 y 3.8 respectivamente, con gráficos diferenciados para las bajas temperaturas (zona superior) y para las altas temperaturas (zona inferior) de selenización.

Si se analiza el comportamiento de las muestras con secuencia *In/Cu/In/Al* (Figura 3.7) se observan para las preparadas a *bajas temperaturas* notables variaciones en los espectros $T(\%)$ y $R(\%)$. En este gráfico (zona superior) se aprecia que la transmisión a altas longitudes de onda ($\lambda(nm)$) aumenta con la temperatura, alcanzando el máximo valor a 500 °C. Por otro lado, se observa gran similitud entre las muestras calentadas a 400 °C y 450 °C, dado que el borde detectado en transmisión y reflexión se encuentra en la misma posición y tiene la misma anchura. Sin embargo, la muestra selenizada a 500 °C exhibe un ensanchamiento de su borde, lo que señala una presencia de fases adicionales que absorben a mayores energías. Para las muestras selenizadas a *altas temperaturas* (zona

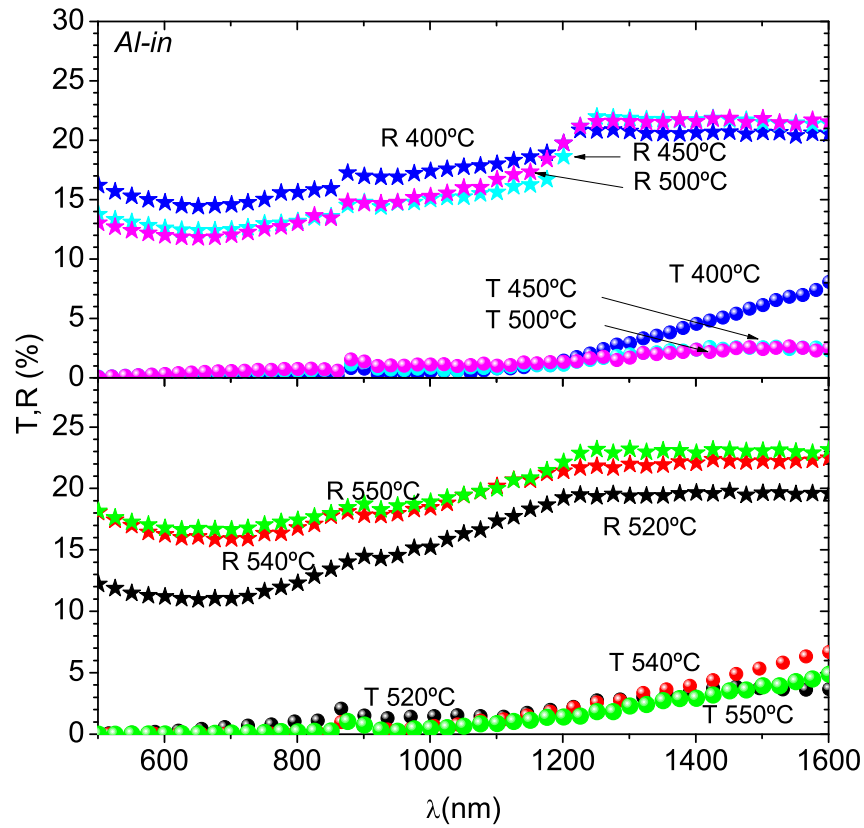


Figura 3.8: Espectros de transmisión y reflexión de las muestras preparadas con la secuencia *Al-in* para *bajas* y *altas temperaturas* en los gráficos superior e inferior respectivamente.

inferior de la figura) se observa que el máximo valor alcanzado en la transmisión es del 15 % a 540 °C, mientras que los valores alcanzados en las muestras calentadas a 520 °C y 550 °C son similares a los obtenidos con 500 °C. Analizando en detalle las curvas de reflexión se aprecia de nuevo que la muestra selenizada a 540 °C es la que exhibe el máximo desplazamiento del borde detectado en transmisión y reflexión hacia menores longitudes de onda.

Por otro lado, analizando las muestras con secuencia de evaporación *In/Cu/Al/In* (Figura 3.8) apenas se aprecian cambios entre las películas selenizadas a *bajas temperaturas*. En este caso, la muestra selenizada a 400 °C es la que registra mayores valores de transmisión. Las muestras selenizadas a 450 °C y 500 °C presentan curvas muy similares de transmisión y reflexión, aunque el borde observado en la curva $R(\%)$ de la muestra calentada a 500 °C es algo más suave que el de la calentada a 450 °C, indicando de nuevo la presencia de fases adicionales. Del análisis de las películas selenizadas a *altas temperaturas* (zona inferior de la figura) se extrae que el borde detectado en los espectros

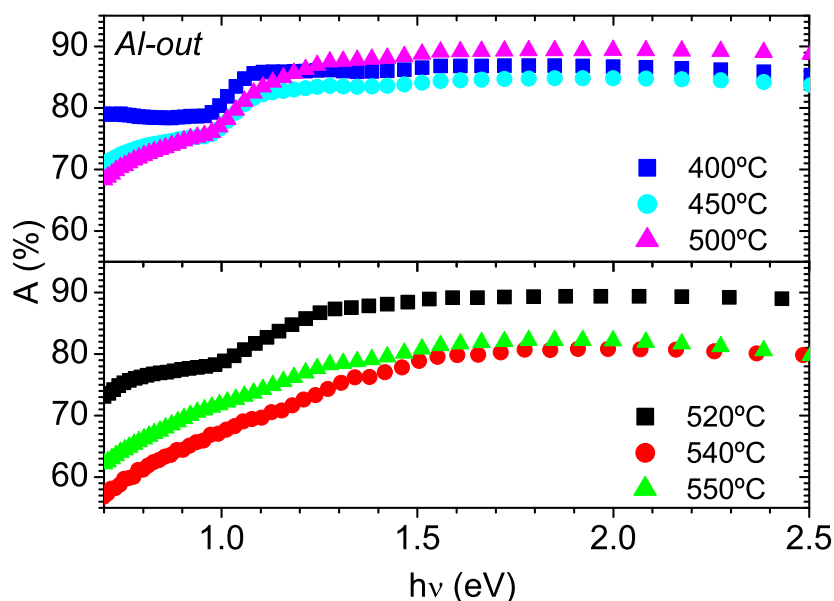


Figura 3.9: Espectros de absorbancia para las muestras con secuencia precursora *Al-out* para *bajas* y *altas temperaturas* en los gráficos superior e inferior respectivamente.

de reflexión se inicia para todas las curvas en la misma posición, 1200 nm . Este borde sin embargo se extiende hacia menores longitudes de onda, y es más ancho que el obtenido para las muestras de esta secuencia selenizadas a *bajas temperaturas*.

Los datos suministrados por los espectros de transmisión y reflexión pueden ser tratados en primer lugar y de manera sencilla, con el fin de obtener información más clarificadora, a partir del cálculo de la absorbancia de acuerdo a la ecuación 2.4. Estudiando en primer lugar el comportamiento de las muestras preparadas con la secuencia *Al-out* por medio de la Figura 3.9, se aprecian notables diferencias entre las películas selenizadas a 400°C y 450°C y las de mayor temperatura. Con estas bajas temperaturas el borde de absorción se detecta claramente para una energía de 1.0 eV , borde correspondiente al compuesto CIS (sin incorporación de Al). Sin embargo, con el aumento de la temperatura de selenización, aunque no aparece un borde definido debido a la superposición de las absorciones de otras fases presentes, se evidencia el aumento del valor del gap.

Un comportamiento similar se aprecia para las muestras preparadas con la secuencia *Al-in*, representadas en la Figura 3.10. No obstante en este caso es necesario aumentar la temperatura de selenización hasta 520°C para conseguir que el borde de absorción se extienda hacia energías más altas. Este borde sin embargo es muy poco pronunciado, la absorción decae levemente por debajo de la energía del gap, lo que da cuenta de la presencia de fases absorbentes a bajas energías (de tipo metálico). Cabe señalar que con

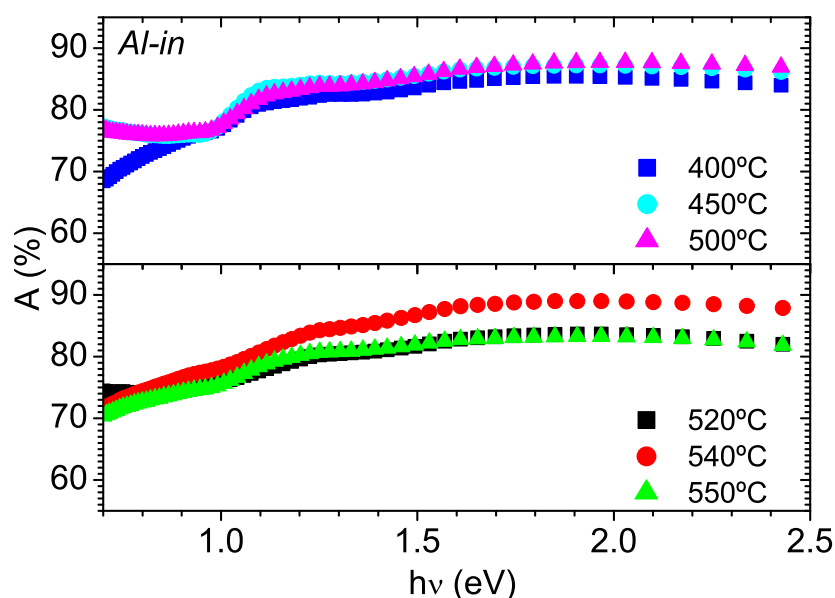


Figura 3.10: Espectros de absorbancia para las muestras con secuencia precursora *Al-in* para *bajas* y *altas temperaturas* en los gráficos superior e inferior respectivamente.

esta secuencia se continúa advirtiendo un borde de energía 1.0 eV aún a *altas temperaturas*, que como ya se ha indicado anteriormente corresponde al compuesto CIS.

Con los datos de transmisión y reflexión junto con el espesor de la película, t , se puede también calcular el coeficiente de absorción α para las diferentes muestras. Este parámetro es más preciso que la absorbancia cuando la transmisión no es nula y se calcula haciendo uso de la expresión 2.5.

Puesto que de los análisis previos se ha extraído que a *bajas temperaturas* no se ha conseguido obtener CIAS, los resultados obtenidos para el coeficiente de absorción, α , sólo se ilustran aquí para las muestras selenizadas a *altas temperaturas*. Los curvas calculadas para ambas secuencias se encuentran representadas en las Figuras 3.11 y 3.12. Analizando en primer lugar la secuencia *Al-out* (Figura 3.11) se aprecia por un lado cierta similitud entre las curvas correspondientes a las temperaturas 520 °C y 550 °C, puesto que ambas presentan mayor absorción por encima de la energía del gap que la correspondiente a la muestra selenizada a 540 °C. De estas curvas se puede intuir que la película selenizada a la temperatura intermedia es la que cuenta con un borde de absorción situado a mayor energía. El análisis de las películas preparadas con la secuencia precursora *Al-in* (Figura 3.12) indica mayor similitud para las muestras selenizadas a las temperaturas más altas. No obstante, como ya se apreciaba con las curvas de la absorbancia, todas estas muestras presentan una elevada absorción para las energías menores que las del borde.

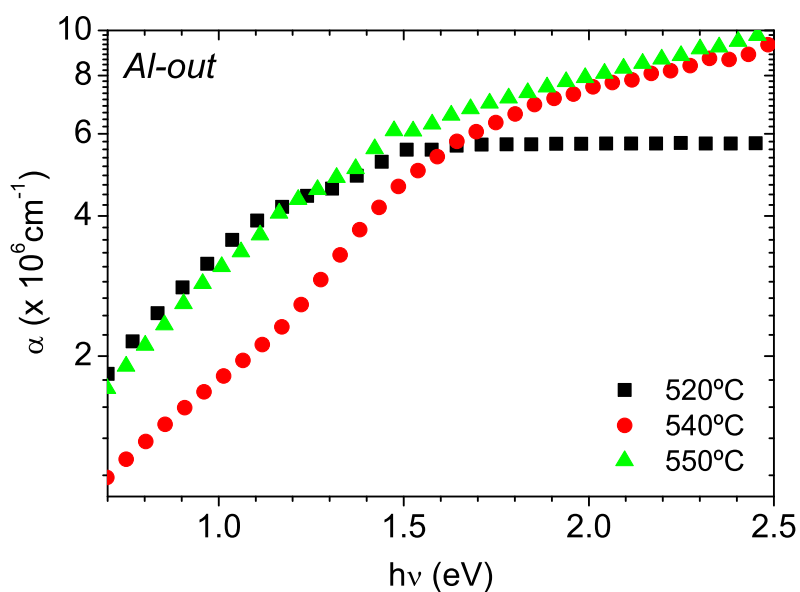


Figura 3.11: Coeficiente de absorción, $\alpha(\text{cm})^{-1}$, en función de la energía para las muestras con secuencia precursora *Al-out* selenizadas a *altas temperaturas*.

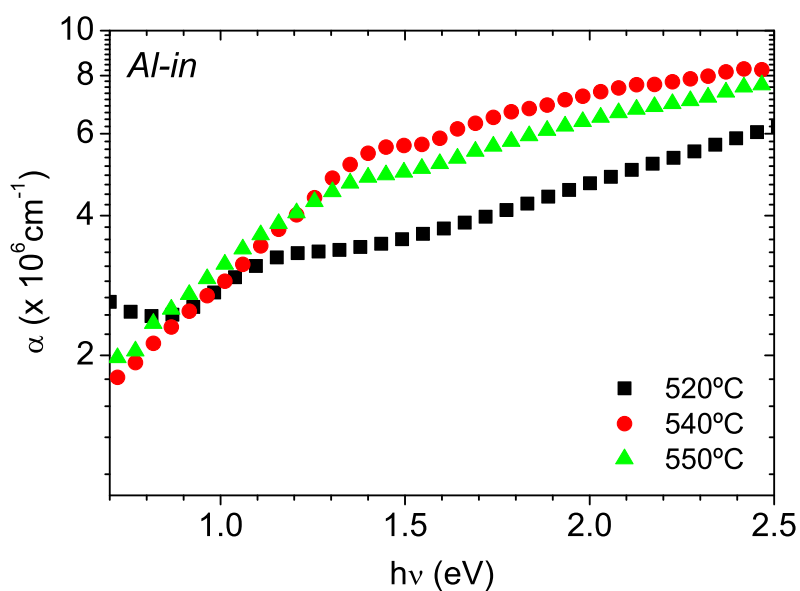


Figura 3.12: Coeficiente de absorción, $\alpha(\text{cm})^{-1}$, en función de la energía para las muestras con secuencia precursora *Al-in* selenizadas a *altas temperaturas*.

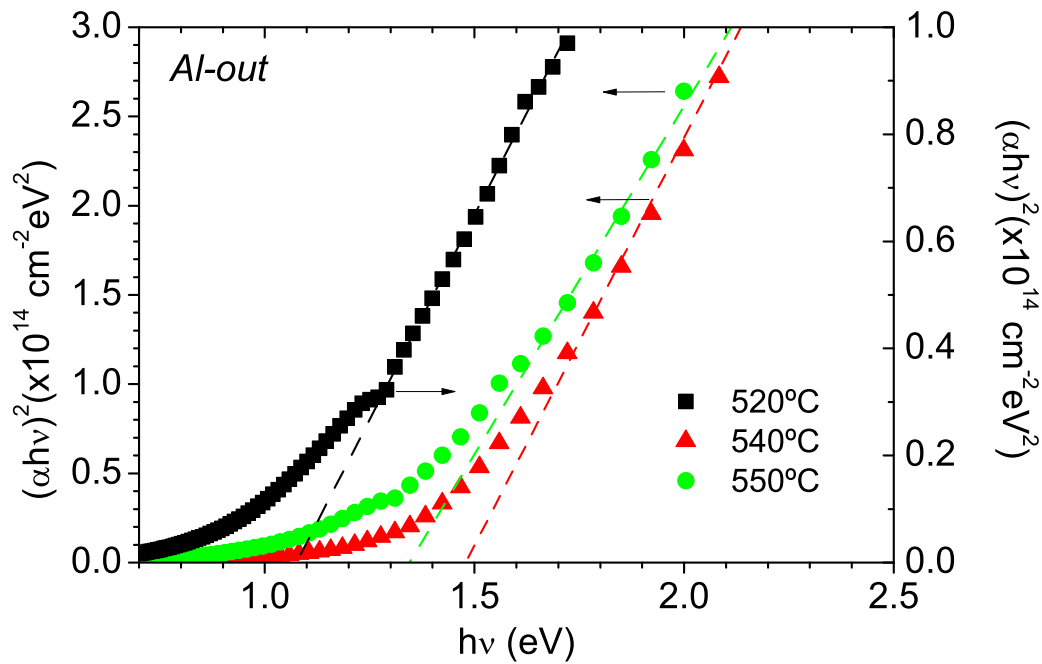


Figura 3.13: Determinación de la energía del gap de las muestras con secuencia precursora *Al-out* selenizadas a *altas temperaturas*.

El coeficiente de absorción permite también realizar una evaluación de la energía del gap del absorbente, tal y como se explica en la sección 2.2.1. La energía del gap E_g se estima mediante la extrapolación de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ de la ecuación 2.3.

Las extrapolaciones de las curvas de las muestras selenizadas a *temperaturas altas* para ambas secuencias se ilustran respectivamente en las Figuras 3.13 y 3.14. Como se aprecia en dichos gráficos, la selenización a distintas temperaturas de la secuencia precursora *Al-in* no conlleva grandes variaciones entre sus valores de E_g , mientras que la secuencia precursora *Al-out* sí experimenta cambios notables con la temperatura de selenización.

Los valores obtenidos para todas las muestras en estudio se encuentran indicados en la Tabla 3.3. De acuerdo con los análisis ópticos realizados anteriormente, la secuencia de evaporación *Al-out* permite un aumento mayor del valor del gap al compararla con la secuencia *Al-in*.

3.3. Morfología

Las micrografías tomadas con SEM para las muestras de ambas secuencias selenizadas a *altas temperaturas* se muestran en las Figuras 3.15 y 3.16, tomadas con x1k (parte superior de la figura) y x10k aumentos (parte inferior de la figura). Ambas secuencias muestran una

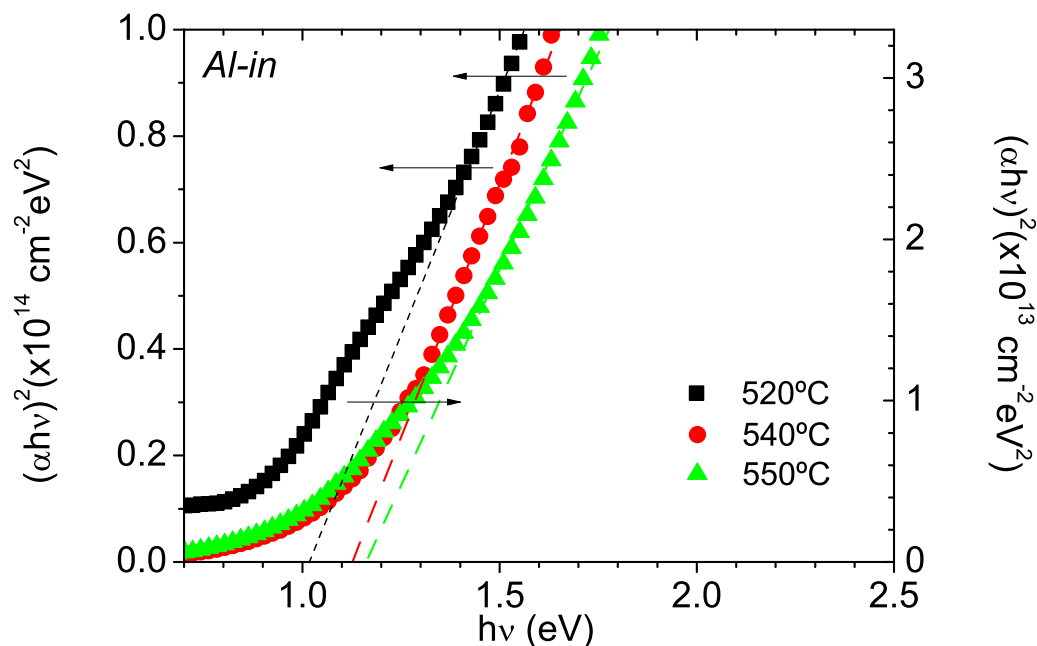


Figura 3.14: Determinación de la energía del gap de las muestras con secuencia precursora *Al-in* selenizadas a altas temperaturas.

morfología homogénea en superficie, describiendo una evolución similar desde pequeños (a 520 °C) a grandes agregados (a 540 °C), con un aumento de la coalescencia de los granos a la mayor temperatura (550 °C). A 520 °C las películas preparadas con la secuencia *Al-out* muestran una mezcla de grandes granos rodeados de otras estructuras más pequeñas relacionadas con fases de CuSe. Los granos del compuesto (CIS o CIAS) formado crecen con el aumento de la temperatura, mientras que los de CuSe tienden a desaparecer. Sin embargo a 550 °C se observa la presencia de granos más pequeños bajo los agregados mayores que se distinguen en la parte superior. Esta heterogeneidad se aprecia mejor en las muestras obtenidas con la secuencia *Al-in* (Figura 3.16), especialmente en la selenizada a 520 °C: se observan claramente diferentes tamaños de grano, con los mayores en la parte superior y los más pequeños en la parte en contacto con el vidrio. Con el incremento de la temperatura la morfología superficial muestra una alta interconexión entre los granos, indicando un mayor grado de reacción.

La rugosidad de muestras de *Al-out* y *Al-in* ha sido medida en un área de $5 \mu\text{m}^2$, encontrando que las películas con última capa precursora de In son en general menos rugosas. La rugosidad media de estas muestras toma valores de 54 a 90 nm.

In/Cu/In/Al	$E_g(eV)$	In/Cu/Al/In	$E_g(eV)$
400 °C	1.02	400 °C	1.01
450 °C	1.02	450 °C	1.02
500 °C	1.08	500 °C	1.02
520 °C	1.08	520 °C	1.02
540 °C	1.49	540 °C	1.13
550 °C	1.35	550 °C	1.16

Tabla 3.3: Energía del gap en función de la temperatura para ambas secuencias precursoras

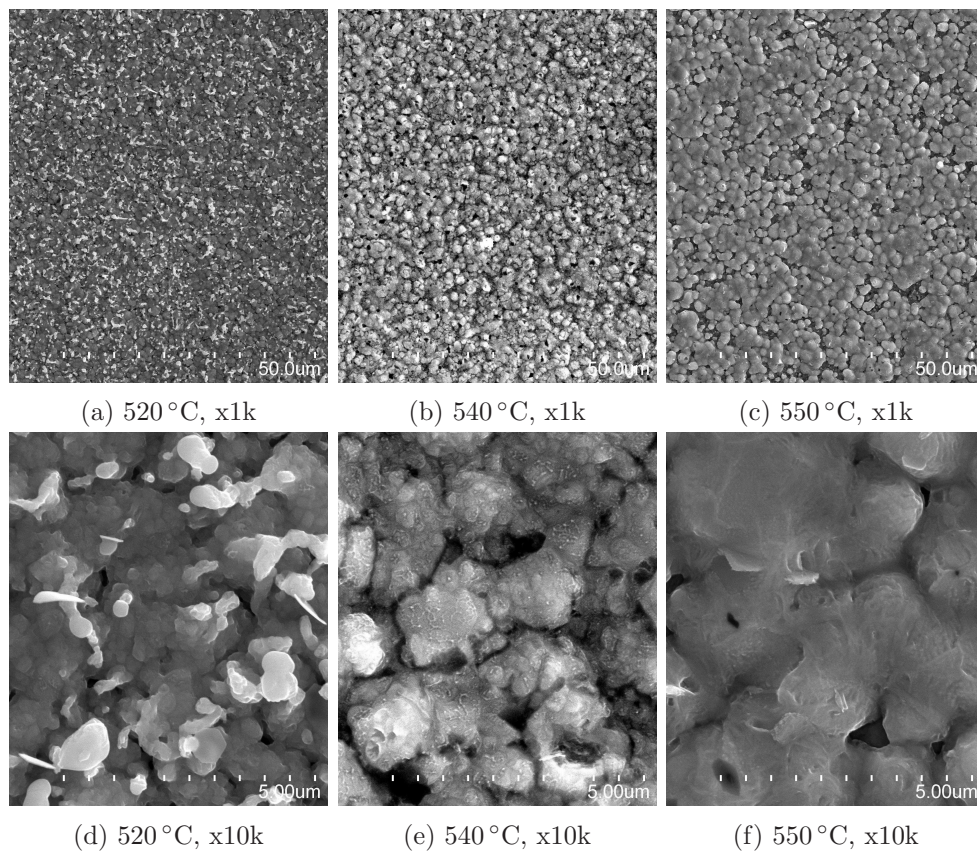


Figura 3.15: Imágenes frontales SEM de las muestras *Al-out*, realizadas a x1k y x10k aumentos.

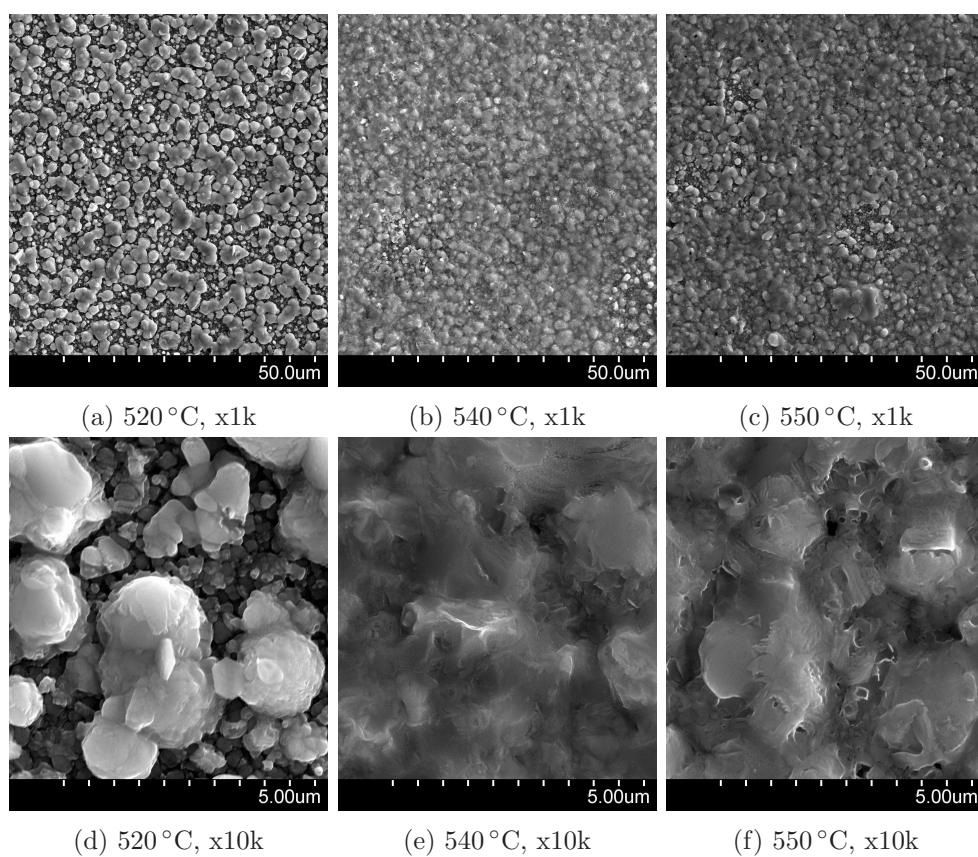


Figura 3.16: Imágenes frontales SEM de las muestras *Al-in*, realizadas a x1k y x10k aumentos.

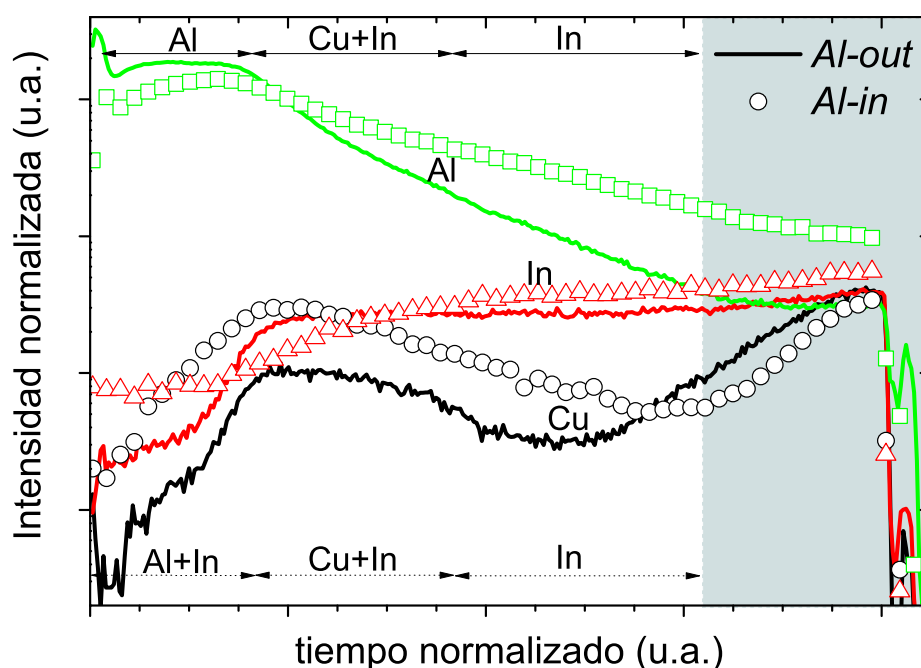


Figura 3.17: Perfil de SIMS en profundidad para las muestras sin selenizar de las secuencias *Al-out* y *Al-in*

3.4. Perfil de composición

Se han realizado análisis de composición en profundidad por medio de la técnica SIMS sobre ciertas muestras representativas para tratar de aportar más información sobre el origen de las diferencias que aparecen entre las películas preparadas con distintas secuencias precursoras o selenizadas a varias temperaturas.

En primer lugar se han analizado muestras formadas únicamente por las distintas capas metálicas evaporadas secuencialmente, en ausencia de selenización. El resultado para ambas secuencias se ilustra en la Figura 3.17, donde la muestra precursora *Al-out* se halla representada por líneas continuas y la muestra precursora *Al-in* por curvas de símbolos. Los colores identifican a los distintos elementos presentes en las películas. La zona sombreada (a tiempos de decapado altos) hace referencia a una fuerte interacción con las señales procedentes del vidrio que actúa como sustrato, zona que por tanto no será tomada en cuenta para el análisis. Mediante el estudio del gráfico, una vez tomadas estas consideraciones, se observan diferencias entre los espectros correspondientes a ambas secuencias: aparecen zonas diferenciadas con distinta presencia de los metales como se ilustra con flechas en las zonas superior (para *Al-out*) e inferior (para *Al-in*) de la figura. Estas zonas no tienen límites tan definidos como se ha indicado con dichas líneas, pero

se ha pretendido con éstas dar cuenta de ellas. Comparativamente se aprecia que en la primera zona, la más superficial, *Al-out* presenta un discreto mayor contenido de Al que *Al-in*, pero no hay señal correspondiente al Cu o al In. Por el contrario este último elemento sí aparece en esta zona de la muestra *Al-in*, como cabía esperar por ser éste el elemento de la última capa evaporada. En la siguiente zona, la que se puede denominar como intermedia, se aprecia para ambas secuencias un descenso en el contenido de Al que se hace más pronunciado para el caso de la muestra preparada con la secuencia *Al-out*. Se puede extraer de todo ello que la película precursora *Al-out* presenta un marcado gradiente de composición respecto a los átomos de Al, con mucha presencia en la superficie pero que cae bruscamente hacia el interior del material. Por el contrario la muestra precursora *Al-in* presenta también un gradiente del Al en profundidad, pero mucho más suave, señalando una mayor presencia del Al en la zona cercana al sustrato. La diferencia tan acusada que existe respecto al aluminio entre las dos secuencias no lo es tanto para el resto de los elementos en estas zonas (zona intermedia y zona cercana al sustrato), dado que exhiben el mismo comportamiento y tendencia.

Hay que tener en cuenta que el estudio de estas capas no fue realizado inmediatamente a continuación del depósito, dado que se trataba de conocer exactamente la situación de ambas secuencias previa a la selenización, que efectivamente se produce transcurridas, mínimo, algunas horas desde la evaporación de los distintos metales. Es posible que la temperatura ambiente o el tiempo transcurrido haya facilitado cierta relajación entre las capas y por tanto cierta interpenetración de unos elementos en las capas de los otros. Eso explicaría el hecho de que no aparezcan regiones abruptas con marcados escalones de las distintas capas como en un principio cabría esperar. Pero además hay que tener en cuenta las diferencias que existen entre los puntos de fusión de cada uno de los elementos, muy distantes entre sí: $T_f(Cu)=1083^{\circ}C$, $T_f(Al)=660^{\circ}C$ y $T_f(In)=157^{\circ}C$, y por tanto el hecho de que la secuencia utilizada podrá favorecer en algunos casos que la temperatura de los átomos evaporados logre fundir a los átomos sobre los que deposita y por tanto favorecer la mezcla o interpenetración de las capas metálicas.

Por otro lado, dado que la temperatura de selenización $540^{\circ}C$ parece ser la mejor opción para ambas secuencias, se han realizado análisis de composición en profundidad para las muestras de *Al-out* y *Al-in* calentadas a esta temperatura con el fin de conocer las diferencias existentes que puedan provocar los cambios encontrados en las propiedades estructurales y ópticas. Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 3.18, donde se aplican las mismas simbologías que en el gráfico anterior respecto a colores y formas representadas. En esta figura se observa como la tendencia para los perfiles de In y Se es en ambas secuencias ligeramente decreciente con la profundidad. Por otra parte los

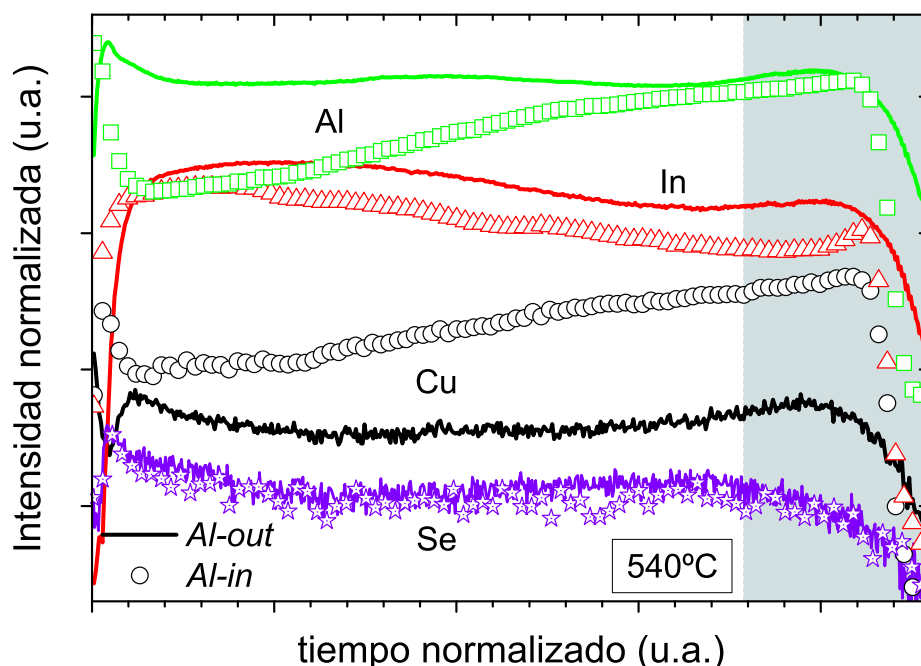


Figura 3.18: Perfil de SIMS en profundidad para las muestras con secuencias precursoras In/Cu/In/Al e In/Cu/Al/In selenizadas a 540 °C.

perfiles de Al y Cu presentan notables diferencias: para la muestra con secuencia *Al-out* (*In/Cu/In/Al*) las distribuciones de estos elementos permanecen constantes con el espesor, mientras que en la muestra con secuencia *Al-in* (*In/Cu/Al/In*) ambos perfiles crecen a medida que se acercan al sustrato. La distribución uniforme de los metales a través de la película con *In/Cu/In/Al* sugiere homogeneidad en las fases formadas. Sin embargo, los perfiles de la muestra *In/Cu/Al/In* indican separación de fases, con las fases ricas en Al en la parte cercana al vidrio, y las ricas en In cerca de la superficie de la película. La comparación de los perfiles en profundidad indica que la proporción atómica x permanece constante para la muestra *Al-out* en profundidad, sin embargo decrece significativamente en la región próxima a la superficie de *Al-in*. Esto es consistente con los datos estructurales y ópticos analizados previamente, que mostraban un mayor valor de la distancia interplanar y menor valor del gap para la secuencia *Al-in* que para la *Al-out*.

Usualmente se intenta evitar la evaporación del Al como última capa con el fin de prevenir la oxidación del Al que *a priori* podría dificultar o impedir el proceso de selenización. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.19 los perfiles en profundidad de los óxidos de aluminio apenas muestran diferencias entre las dos secuencias. A pesar de que las muestras exhiben un perfil de Al completamente diferente, ambas están igualmente oxidadas en profundidad, aunque cerca de la superficie las intensidades de los óxidos son

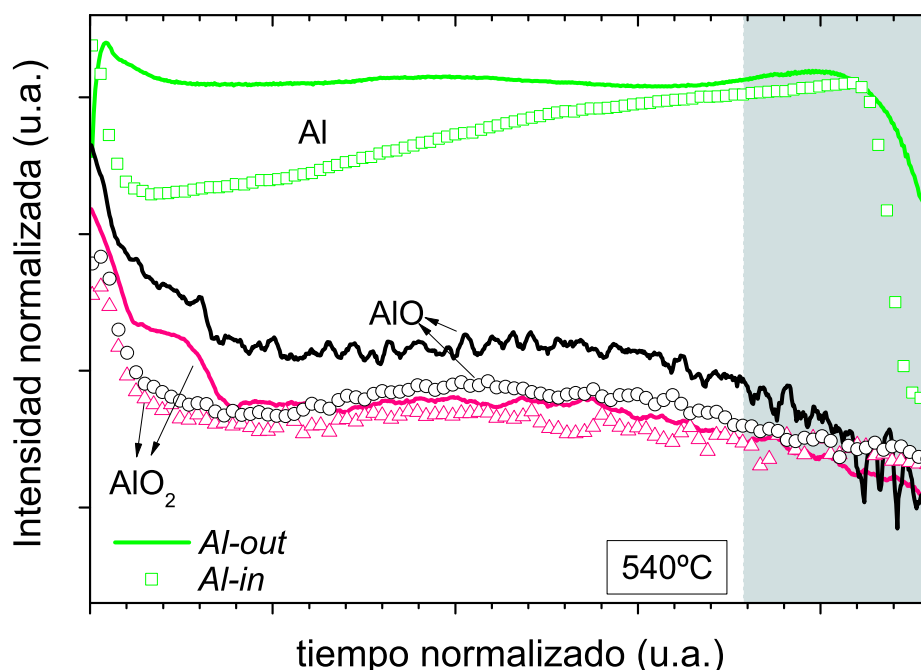


Figura 3.19: Perfil de SIMS en profundidad que incluye el Al global y sus formas oxidadas para las muestras con secuencias precursoras In/Cu/In/Al e In/Cu/Al/In selenizadas a 540 °C.

mayores en el caso de la muestra *Al-out*, hecho posiblemente debido al mayor contenido de Al. Por tanto la presencia de Al como última capa en los precursores no parece producir oxidación de Al previa a la selenización, o de ser así, la selenización hace que desaparezcan estos óxidos.

Por último, debido a las importantes diferencias mostradas en las propiedades estructurales y ópticas entre las películas de la secuencia *Al-out* calentadas a 540 °C y 550 °C, se han analizado con SIMS ambas muestras, cuyos perfiles se ilustran en la Figura 3.20. En este gráfico se aprecia que las curvas representadas se dividen en dos regiones, separadas en la figura por la línea vertical de puntos. Por un lado se observa que en la parte más próxima a la superficie el In y el Al son detectados con similares niveles de intensidad para ambas temperaturas, mientras que el Cu es mayor para la muestra selenizada a 550 °C. Sin embargo, cuando se alcanza una determinada profundidad, el perfil del Cu permanece constante para ambas muestras, mientras que las intensidades de In y Al son mayores para la película calentada a 550 °C. De esto se deduce que las diferencias observadas previamente entre las muestras selenizadas a 540 °C y 550 °C no son producto de un cambio brusco entre la proporción $Al/(In + Al)$ como ocurre con la otra secuencia, dado que los perfiles de In y Al cambian paralelamente. Sin embargo la

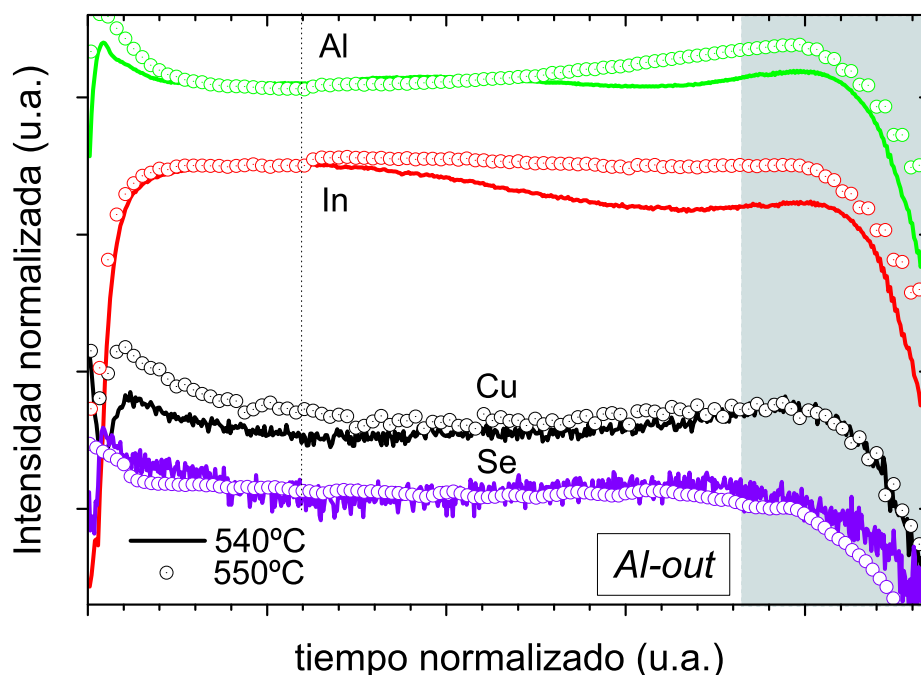


Figura 3.20: Perfil de SIMS en profundidad para muestras con secuencia precursora In/Cu/In/Al selenizadas a 540°C y 550°C. La línea de puntos divide el perfil en dos zonas de composición diferenciadas.

diferencia aparece respecto a la proporción $Cu/(In + Al)$, que en profundidad es menor para la muestra selenizada a 550°C que para la selenizada a 540°C. Esto sugiere que las diferencias detectadas previamente para estas muestras se deben a cambios en este parámetro producidos por el aumento de la temperatura.

3.5. Discusión

En este capítulo se han determinado los parámetros que mejores resultados promueven de cara a la completa formación del CIAS en lo que respecta a la secuencia evaporada de los precursores metálicos y la temperatura de selenización.

Los resultados obtenidos han demostrado que entre las secuencias probadas la que fomenta un mejor comportamiento del material es aquella que cuenta con el Al como última capa evaporada: los análisis realizados indican que la disposición de los metales en la secuencia *SLG/In/Cu/In/Al* favorece la homogeneidad del Al en profundidad, lo que favorece a su vez homogeneidad en las fases de CIAS formadas. Es fácil pensar que si el Al difunde hacia el fondo antes de que el compuesto comience a formarse, este elemento no va a ser parte del compuesto en la zona en la que no está presente. Y esto es lo que se ha

encontrado para las muestras preparadas con la secuencia precursora $SLG/In/Cu/Al/In$, donde se han localizado diferentes proporciones atómicas de $Al/(In+Al)$ en profundidad: altos contenidos de Al en las zonas cercanas al sustrato, con granos y cristales más pequeños que los encontrados en la zona superior de composición más próxima al CIS. La mejor interdifusión del Al que se consigue mediante la secuencia precursora $Al-out$ favorece, por el contrario, que en todo el perfil se llegue a formar el cuaternario de composición homogénea.

Es relevante destacar el éxito de esta novedosa secuencia precursora, $Al-out$, ya que *a priori* ésta se puede considerar desfavorable debido a la alta afinidad del Al por el oxígeno, de modo que una mayor oxidación de la superficie complicaría o incluso impediría la selenización posterior. Sin embargo los resultados extraídos no indican diferencias significativas en el grado de oxidación del Al en las dos secuencias, y el aluminio ha conseguido reaccionar adecuadamente durante el proceso de selenización. Cabe señalar que además estos datos que comparan los perfiles de composición en las dos secuencias pueden ser usados para futuros estudios de gradiente de Al en células solares de CIAS, como ha sido estudiado previamente para CIGS, donde el gradiente de Ga incrementa la concentración de portadores y mejora la pasivación del contacto posterior [128, 129].

Por otro lado se puede concluir que la temperatura máxima a la que se lleva el material durante el proceso de selenización resulta muy determinante para una correcta formación del compuesto. Tanto el exceso como el defecto de este parámetro resulta perjudicial, y especialmente sobre las películas preparadas con secuencia precursora $Al-in$, donde la temperatura es aún más crítica. Se ha encontrado en los análisis que una temperatura en el rango 520°C-540°C es la que promueve unos mejores resultados en la formación de CIAS. Analizando lo que ocurre a temperaturas más bajas se resalta el hecho de que a 400°C se haya encontrado la calcopirita CIS totalmente formada, con buena cristalinidad. Por tanto, si se encuentra el CIS y posteriormente evoluciona a CIAS se plantean dos mecanismos de reacción posibles que pueden darse simultáneamente. Por un lado que el In sea sustituido por el Al en los cristales de CIS ya formados. Por otra parte, además del CIS se forman fases de CIAS con alto contenido en Al y muy baja cristalinidad desde 400°C a 500°C (tal como se ha detectado con XRD) y temperaturas más elevadas, entre 520°C y 540°C, hacen que estas estructuras reaccionen de forma ordenada hasta formar una única fase de CIAS. No obstante, una temperatura superior, de 550°C, dificulta la homogénea formación del compuesto debido al cambio que induce en la distribución del Cu en profundidad. Se deduce por tanto que la proporción metálica $Cu/(In+Al)$ juega un papel muy importante en la formación del cuaternario, por lo que resulta interesante un estudio más exhaustivo de este parámetro.

Capítulo 4

Influencia de las proporciones atómicas de los precursores metálicos

El principal objetivo de este capítulo es conocer cuál es la influencia que tienen las proporciones atómicas de los diferentes precursores en la formación del compuesto CIAS. Como se ha observado en el capítulo anterior, la proporción $Cu/(In+Al)$ parece tener gran influencia en la correcta formación del cuaternario, por lo que se ha considerado oportuno profundizar en el estudio de este parámetro. Para ello, de acuerdo a los resultados previos, se han preparado una serie de muestras con secuencia precursora $In/Cu/In/Al$ en las que se han variado las proporciones de los componentes. A unos espesores fijos de las primeras capas de In y Cu se han añadido diferentes espesores de la segunda capa precursora de In y del Al. Con el fin de relacionar estos parámetros se definen las siguientes proporciones atómicas de las capas precursoras: $x = Al/(In + Al)$, $m = Cu/(In + Al)$ y $m^* = Cu/In$ (nótese que m^* hace referencia al valor de $m = Cu/(III)$ correspondiente al compuesto CIS). Numerosos estudios demuestran la importancia que tanto x como m tienen en las propiedades características del absorbente. En gran parte de estos trabajos el compuesto se prepara de manera próxima a la relación estequiométrica, esto es con $m \approx 1$ [138, 169, 170]. Sin embargo, como ha sido observado por ejemplo para el CIGS [171–174], la relación existente entre el Cu y el resto de los metales juega también un papel muy importante. La técnica de depósito utilizada en este trabajo permite un control preciso de los espesores individuales de los distintos elementos metálicos de modo que posibilita el cálculo de manera certera de las proporciones atómicas. Esto, sumado a la secuencia utilizada, permite un completo estudio de la influencia que la relación $m^* = Cu/In$ tiene en la formación del cuaternario CIAS. De igual modo se estudiará la incorporación del aluminio para las diferentes proporciones Cu/In .

Para tratar de conocer la influencia de estos parámetros se han preparado tres grupos de películas de 1.0 μm , con diferentes proporciones $m_i^* = \text{Cu}/\text{In}$:

$$m_{higher}^*(m_h^*) = 1,54$$

$$m_{medium}^*(m_m^*) = 1,33$$

$$m_{lower}^*(m_l^*) = 1,18$$

Sobre estos grupos de muestras se han depositado como última capa finas láminas de Al de espesores variables (Al_i), denominadas en el texto: $Al_{higher}(Al_h)$, $Al_{medium}(Al_m)$ y $Al_{lower}(Al_l)$ (estas muestras con presencia de Al en la secuencia precursora serán denominadas por defecto en el texto como CIAS). De esta forma en cada grupo de muestras con una proporción $\text{Cu}/\text{In} = m^*$ aparecen cuatro proporciones $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Al}) = m$ y $\text{Al}/(\text{Al} + \text{In}) = x$ diferentes (ver tabla 4.1).

Respecto a las condiciones de selenización, en primer lugar se han seleccionado muestras representativas para ser calentadas a bajas temperaturas. Se han elegido las temperaturas de 150 °C y 250 °C, siendo éstas las temperaturas alcanzadas en los escalones intermedios del proceso de selenización (Figura 2.5)¹. Además, estas temperaturas representan *a priori* etapas claves en la formación, ya que a 150 °C se favorece las aleaciones intermetálicas entre los elementos de los grupos I-III y a 250 °C se busca la incorporación del Se, puesto que éste sublima en torno a 221 °C. Posteriormente se ha elegido como temperatura clave 400 °C, dado que en el capítulo 3 se ha demostrado la presencia de la estructura del CIS, y se espera poder apreciar diferencias entre las muestras con y sin contenido de aluminio. Para mejorar la cristalización, los compuestos sin Al se han selenizado hasta 500 °C, mientras que los que contienen Al, de acuerdo con los estudios realizados en el capítulo anterior, se han llevado hasta una temperatura máxima de 530 °C.

4.1. Composición y propiedades estructurales (EDX y XRD)

En la tabla 4.2 así como en la Figura 4.1 se muestran las composiciones de láminas representativas obtenidas mediante EDX con distintos potenciales de aceleración. La toma de estos datos con distintas condiciones se ha realizado con el objetivo de conocer cuál es el gradiente de composición que aparece en profundidad. Del análisis de la Figura 4.1a,

¹Nótese que el rango de *bajas temperaturas* no coincide con el utilizado en el capítulo 3.

Muestra	m_{calc}^*	x_{calc}	m_{calc}	$t_{prec}(\mu m)$	$T_{selen} (^{\circ}C)$
m_h^*	1.54	0.00	1.54	0.32	150-530
$m_h^*Al_l$	1.54	0.20	1.24	0.35	530
$m_h^*Al_m$	1.54	0.24	1.17	0.36	530
$m_h^*Al_h$	1.54	0.36	1.00	0.38	150-530
m_m^*	1.33	0.00	1.33	0.34	400-530
$m_m^*Al_l$	1.33	0.17	1.10	0.37	530
$m_m^*Al_m$	1.33	0.20	1.05	0.38	530
$m_m^*Al_h$	1.33	0.33	0.90	0.41	400-530
m_l^*	1.18	0.00	1.18	0.37	500-530
$m_l^*Al_l$	1.18	0.16	1.00	0.40	530
$m_l^*Al_m$	1.18	0.19	0.95	0.41	530
$m_l^*Al_h$	1.18	0.30	0.83	0.44	530

Tabla 4.1: Condiciones base de evaporación y selenización de las muestras estudiadas en este capítulo. Se especifican las proporciones atómicas calculadas ($Cu/(In) = m^*$, $Al/(In + Al) = x$ y $Cu/(In + Al) = m$), el espesor de la lámina precursora ($t_{prec}(\mu m)$) y las temperaturas de selenización ($T_{selen} (^{\circ}C)$).

en el que se hallan representados los espectros resultantes del análisis a 22 kV (línea azul punteada) y 15 kV (línea roja continua), se desprende que con el potencial acelerador más intenso toda la muestra es analizada, por lo que se detecta una fuerte señal de Si, proveniente del sustrato de vidrio. Al disminuir el voltaje, por el contrario, el análisis se realiza en la zona más superficial. Las proporciones atómicas obtenidas por este método para los distintos potenciales aceleradores se muestran en la tabla 4.2, de donde se extrae que la proporción $Al/(In + Al)$ decrece hacia la superficie de acuerdo con los resultados de SIMS presentados en el apartado 3.4 y análogamente a lo observado en la proporción de $Ga/(In + Ga)$ de muestras de CIGS [128, 129, 175, 176]. Si se realiza una comparación entre las proporciones atómicas calculadas a partir de los espesores depositados (Tabla 4.1) y los datos extraídos de los análisis de EDX a 22 kV (Tabla 4.2) de láminas representativas se observa concordancia entre los respectivos resultados de $Cu/(In + Al)$. Sin embargo aparecen ciertas diferencias en los valores de $Al/(In + Al)$ debido al solapamiento de los

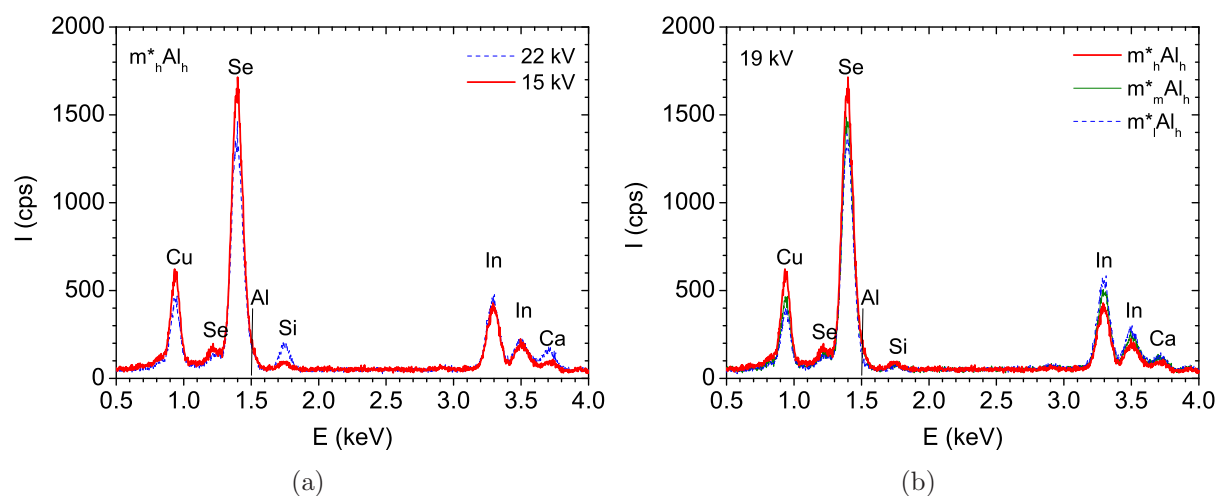


Figura 4.1: Resultados de EDX para muestras selenizadas a 530 °C (a) la muestra $m_h^*Al_h$ analizada con potenciales aceleradores de 22 kV (con una mayor señal de Si, proveniente del sustrato) y 15 kV (más focalizado en la superficie de la muestra), y (b) muestras $m_i^*Al_h$ analizadas con un potencial acelerador de 19 kV.

picos del selenio y aluminio en los análisis de EDX, lo que hace difícil una buena resolución entre ambos elementos. No obstante, en la Figura 4.1b se observa que la presencia de los elementos sigue la evolución esperada de acuerdo con los espesores depositados: la señal del Cu disminuye de $m_h^*Al_h$ a $m_i^*Al_h$, mientras que la de In aumenta. Nótese que la proporción de Se aumenta con la señal de Cu. A pesar de las carencias que presenta EDX para el análisis cuantitativo del CIAS, se elige como técnica de análisis frente a otras por su poder de discriminación del oxígeno, como ya se ha explicado en el capítulo 2, dada la relevancia que la incorporación de oxígeno puede tener de cara al deterioro de las muestras. En este análisis se aprecia un porcentaje de oxígeno detectado muy bajo, relacionado con la señal de silicio del sustrato sodocálcico.

La evolución de la estructura cristalina de las distintas muestras se expone a continuación, siguiendo los sucesivos pasos de selenización. Con el objetivo de comprender lo que ocurre en los compuestos desde las primeras fases de formación, se han calentado las muestras m_h^* y $m_h^*Al_h$ a bajas temperaturas. La elección de estas muestras permite conocer cuál es la diferencia que cristalográficamente entraña la presencia del Al a bajas temperaturas (150 °C y 250 °C). Para la menor temperatura de calentamiento seleccionada se observa, en la Figura 4.2a, un pico muy intenso en 29.7° junto con otros de menor intensidad que pueden atribuirse a Cu_2In [177], Cu_9In_4 [178] y $Cu_{11}In_9$ [179], los cuales resultan prácticamente indistinguibles. Estos compuestos intermetálicos ricos en Cu han sido denominados Cu_xIn_y en el gráfico. También se han detectado Al [180] e In [181],

Muestra	$V_a(kV)$	$Al/(Al + In)$	$Cu/(Al + In)$	$Se/(Cu + Al + In)$
$m_h^*Al_h$	22	0.27	1.02	0.95
	19	0.26	0.97	0.92
	15	0.24	0.98	0.94
$m_m^*Al_h$	22	0.28	0.90	0.86
	19	0.28	0.84	0.85
	15	0.29	0.73	0.87
$m_l^*Al_h$	22	0.07	0.92	0.93
	19	0.05	0.95	0.92
	15	0.00	0.83	0.93

Tabla 4.2: Proporciones atómicas obtenidas a partir de EDX de las muestras con mayor espesor de Al, selenizadas a 530 °C. Los análisis se han realizado con varios voltajes de aceleración ($V_a(kV)$).

aunque sus picos aparecen superpuestos a los de los compuestos intermetálicos. Cuando las muestras son selenizadas a 250 °C (Figura 4.2b), temperatura superior a la de sublimación del Se, se observa que los picos de Cu_xIn_y decrecen en intensidad y se desplazan hacia ángulos mayores. Haciendo uso de los resultados cristalográficos obtenidos a mayores temperaturas (Figura 4.3), donde se observa la aparición de una nueva fase de $CuSe$ [166], se puede deducir que algunos de los intermetálicos Cu_xIn_y desaparecen a cambio de la aparición de $CuSe$ (los ángulos correspondientes a las fases Cu_xIn_y y $CuSe$ están marcados en el gráfico mediante una línea continua y una discontinua respectivamente). De acuerdo con lo representado en la Figura 4.2, se observa que la evolución sigue exactamente el mismo camino para las muestras con y sin Al, dado que no se aprecian diferencias destacables entre sus diagramas de difracción. Esto concuerda con el hecho de que el Al tiene una baja solubilidad con el Cu a bajas temperaturas. Se deduce por tanto que el Al no se ha aleado y se encuentra en forma de precipitados y agregados en las fronteras de grano [182].

En la Figura 4.3 se representan los diagramas de difracción para las muestras en las que la temperatura última alcanzada en la selenización aumenta hasta los 400 °C (m_h^* , $m_h^*Al_h$, m_m^* y $m_m^*Al_h$ como se indica en la tabla 4.1). De la presencia en estos gráficos de los pequeños picos (101), (103), (211) y (105) junto con los picos principales

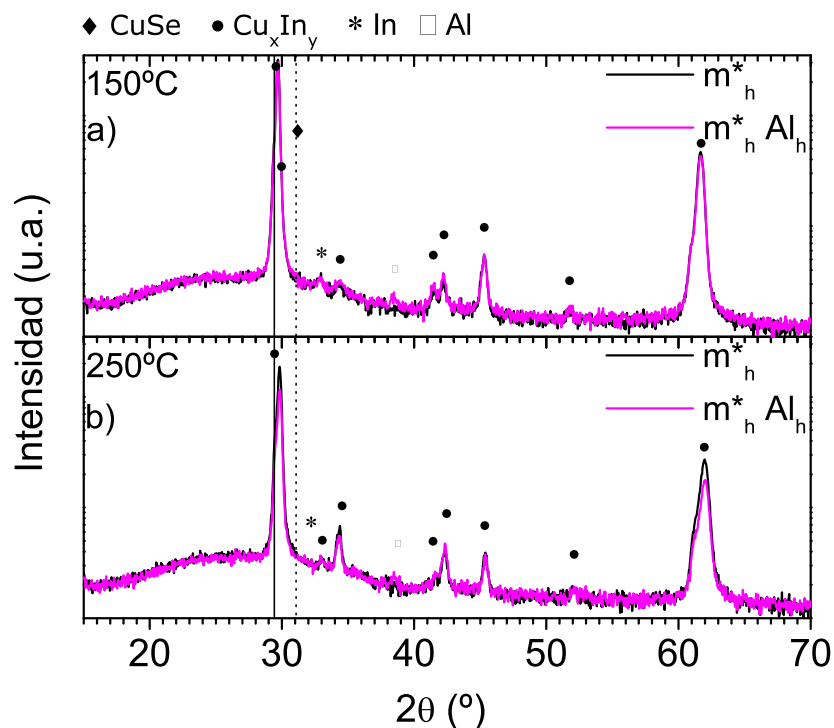


Figura 4.2: Diagramas de difracción de las muestras de CIS (negro) y CIAS (rosa) con proporción atómica m_h^* selenizadas a (a) 150 °C y (b) 250 °C. Los ángulos correspondientes a las fases Cu_xIn_y y $CuSe$ están marcados mediante líneas continua y discontinua respectivamente.

(112), (220)/(204), (312)/(116) y (400) comunes con la estructura esfalerita [164] se extrae que esta temperatura es suficiente para que las láminas cristalicen con estructura calcopirita tipo CIS [165]. Las fases intermetálicas detectadas a menores temperaturas han desaparecido, pero probablemente a esta temperatura el $CuInSe_2$ coexista con fases de muy baja cristalinidad, como seleniuros de In y/o Al, que no son detectados con XRD. Conforme disminuye la proporción Cu/In desde las muestras m_h^* a m_m^* se advierte cómo la proporción de fases de seleniuro de cobre se reduce. Este efecto se acentúa al añadir Al a dichas muestras (se obtienen de este modo $m_h^*Al_h$ y $m_m^*Al_h$), consiguiendo un mayor decremento de fases de $CuSe$, indicando que los compuestos con aluminio consumen el seleniuro de cobre. Esto sugiere que algunas fases de $Cu(In, Al)Se_2$ ya han empezado a formarse aunque con poca extensión y cristalinidad, de manera que resultan prácticamente inapreciables. Los resultados obtenidos indican que el crecimiento bajo condiciones ricas en Cu promueve la formación de fases de $CuSe$ durante el proceso de selenización, sirviendo como compañero de reacción para seleniuros secundarios o ternarios $(Al, In)_2Se_3$ de cara a la formación de las redes cristalinas de CIS, CAS o CIAS [109], dependiendo de las

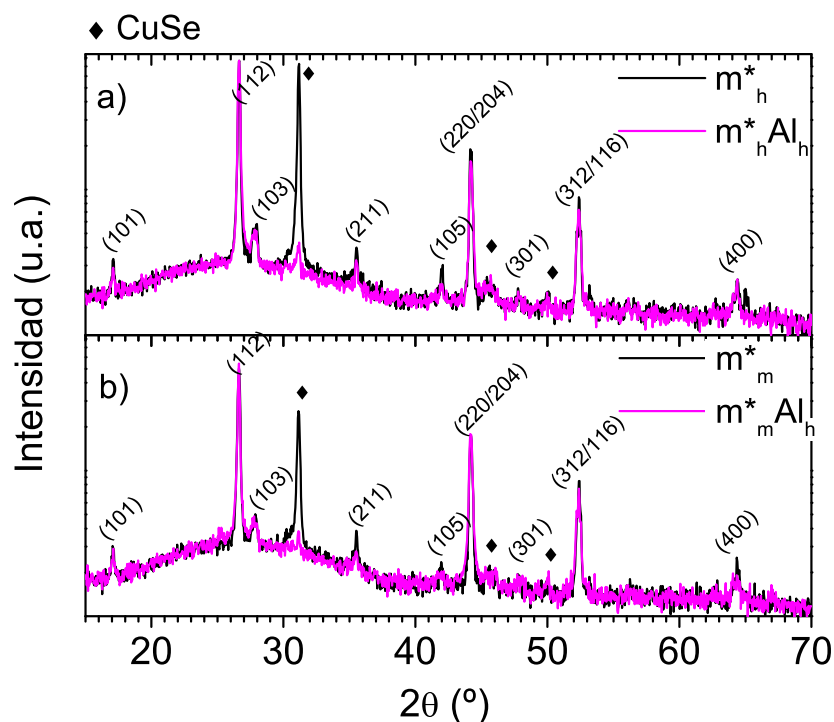


Figura 4.3: Diagramas de difracción de las muestras de CIS (negro) y CIAS (rosa) con proporciones atómicas Cu/In (a) m_h^* y (b) m_m^* , selenizadas a 400 °C.

condiciones de estequiometría y temperatura. Debido, además, a la importante diferencia que existe entre las temperaturas de formación del CIS y CIAS, mayores para el CIAS [10, 183], se deduce que la disminución de la proporción Cu/In hace que prácticamente todo el Cu presente en la muestra se consuma en la formación del CIS en torno a 400 °C, por lo que disminuye la cantidad de $CuSe$ disponible para la posterior reacción con los seleniuros de aluminio y formación de CIAS cuando se eleva la temperatura.

Aprovechando las evaporaciones destinadas a las capas absorbentes se han depositado también bicapas de In/Al sobre vidrio, con proporción atómica $Al/(In + Al)=0.41$ para aportar más información a lo analizado previamente. Estas láminas compuestas por los metales del grupo III han sido también selenizadas a las temperaturas analizadas hasta ahora: 150 °C, 250 °C y 400 °C. Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 4.4, junto con el diagrama de difracción de la película $m_h^* Al_h$ para una mejor comparación. En la parte superior se ilustra la respuesta de la bicapa ante la selenización a las más bajas temperaturas. Se advierte un comportamiento muy similar a 150 °C y 250 °C, que da cuenta principalmente de la presencia de In elemental [181] que con el aumento de la temperatura se oxida ligeramente [184]. Se ha detectado también Al como en el caso de las muestras ilustradas en la Figura 4.2. Se deduce por tanto que a estas temperaturas

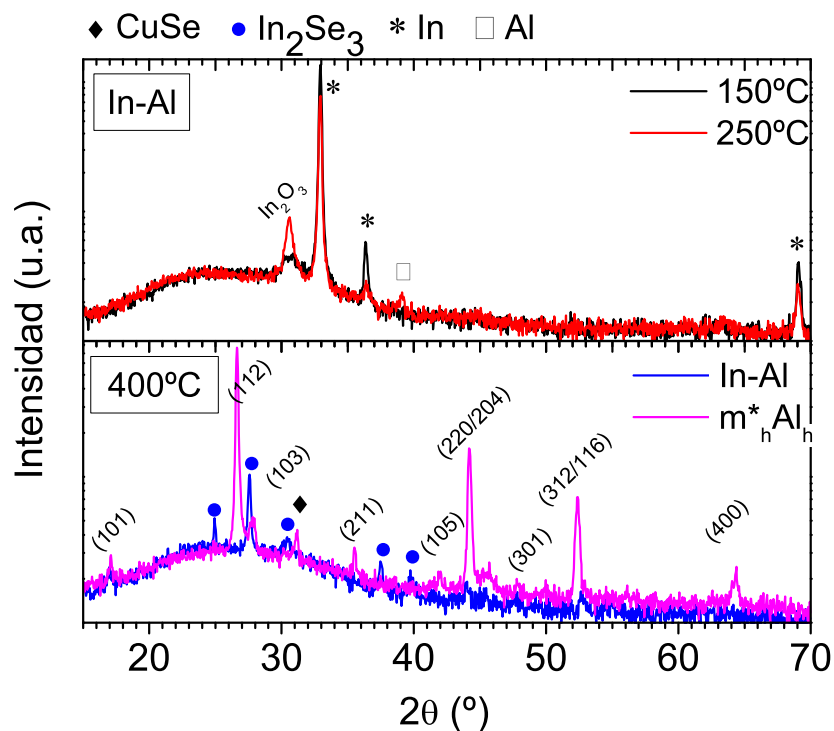


Figura 4.4: Diagramas de difracción de la bicapa In/Al selenizada a 150 °C y 250 °C en la parte superior, y a 400 °C en la parte inferior, acompañada por la muestra $m_h^*Al_h$ selenizada a la misma temperatura.

el Se no reacciona con estos metales, a pesar de que a 250 °C ya se ha evaporado, lo cual concuerda con lo extraído de la Figura 4.2. Analizando la respuesta de la bicapa a la selenización a 400 °C, en la parte inferior del gráfico, se observa que las reflexiones detectadas corresponden al In_2Se_3 [185]. No hay presencia de Al, lo que sugiere que éste ha reaccionado, aunque el compuesto formado no tenga cristalinidad suficiente como para ser detectado. De la comparación con el difractograma de la muestra $m_h^*Al_h$ se deduce que en dicha muestra no hay In ni In_2Se_3 (al menos con suficiente cristalinidad), lo que apunta a que la presencia de Cu (en su fase $CuSe$) hace que a esta temperatura el In se consuma en la formación de la red calcopirita. La ausencia de fases relacionadas con el Al en la bicapa corrobora la idea de que este elemento necesita temperaturas más elevadas para reaccionar, lo que dificulta su incorporación a la red cristalina del ternario o cuaternario.

Como se observa en detalle en la Figura 4.5, todas las muestras selenizadas a 400 °C presentan la misma posición angular para el pico principal (112), correspondiente a un espaciado interplanar de $d = 3.35 \text{ \AA}$ que coincide con el valor del compuesto ternario CIS. El tamaño medio de cristal en la dirección del plano (112) se ha estimado de acuerdo con

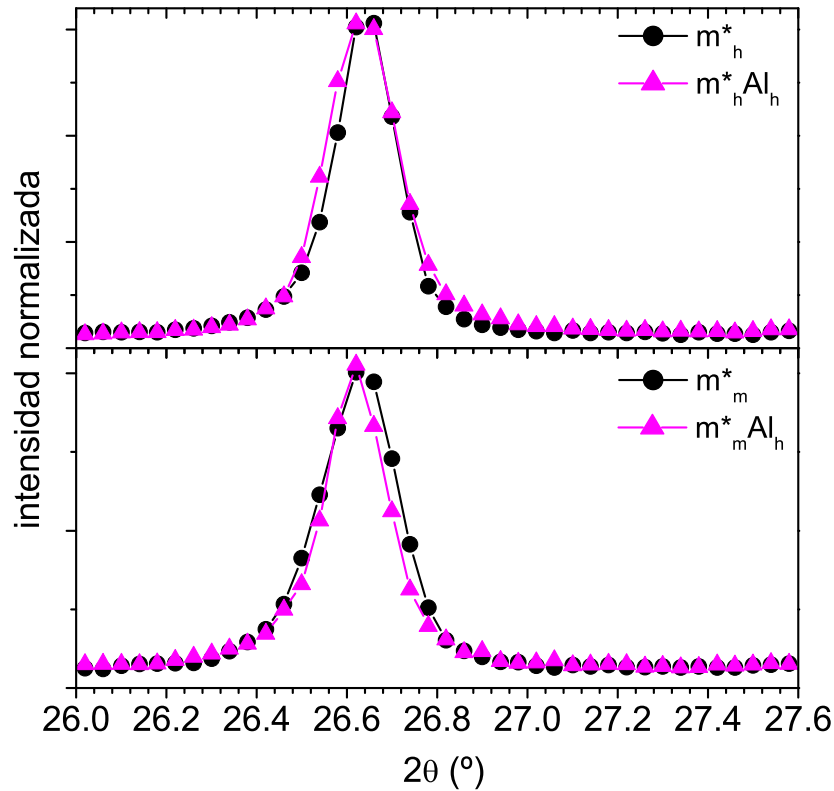


Figura 4.5: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras de CIS (negro) y CIAS (rosa) con proporciones atómicas Cu/In (a) m_h^* y (b) m_m^* , selenizadas a 400 °C.

la fórmula de Scherrer (ecuación 2.8). Los resultados obtenidos muestran que los tamaños de cristal calculados a partir del pico principal de las películas selenizadas a 400 °C son de 69 nm y 52 nm para las muestras m_h^* y $m_h^* Al_h$ respectivamente, decreciendo hasta 42 nm para m_m^* y manteniéndose a 52 nm para $m_m^* Al_h$.

Como ya se ha observado previamente, es suficiente alcanzar durante la selenización 400 °C para conseguir la completa formación del CIS. No obstante, con el objetivo de mejorar sus propiedades [149] así como para facilitar la comparación con el CIAS para el que hace falta un mayor aporte energético, las muestras de CIS de los 3 grupos han sido también selenizadas a 500 °C. Los diagramas de difracción centrados en el pico (112) de éstas se encuentran representados en la Figura 4.6, donde se advierte que las distintas proporciones de Cu/In no afectan a la formación del CIS, dado que todas las muestras presentan el pico localizado en la misma posición angular. El tamaño medio de cristal varía en el rango $S_{112}=52-69$ nm, siendo menor para m_i^* .

Para la comparación de las muestras de CIAS con distintas proporciones Cu/In se han selenizado las películas precursoras a 530 °C. Los difractogramas correspondientes a las

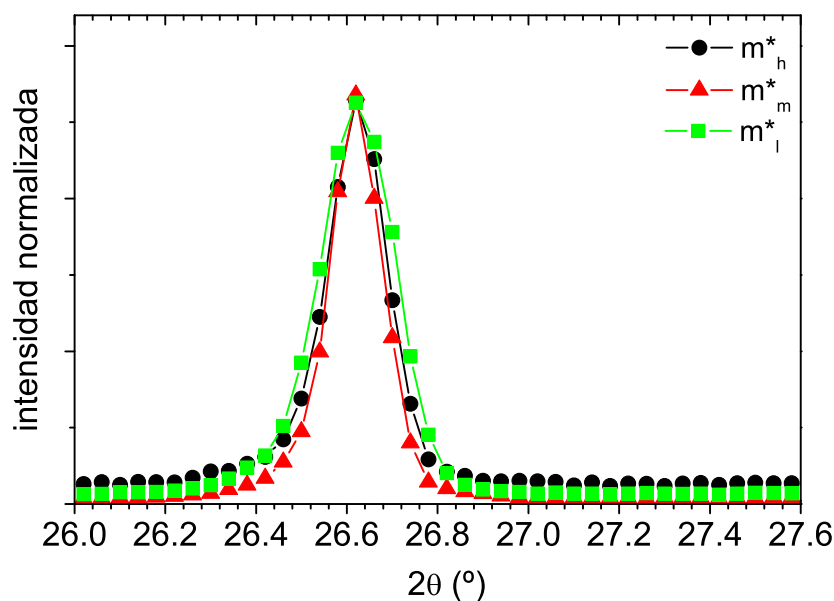


Figura 4.6: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras de CIS de los tres grupos, m_h^* , m_m^* y m_l^* , selenizadas a 500 °C.

láminas con mayor contenido de Al se encuentran representados en la Figura 4.7, en la que las líneas discontinuas indican la posición de los picos de CIS. En esta figura se observa que todas las muestras tienen estructura calcopirita y orientación preferencial a lo largo de la dirección (112), con un apreciable desplazamiento del pico principal hacia ángulos más elevados que los correspondientes al CIS. Debido a la falta de patrones disponibles para CIAS, se han utilizado los patrones del $CuInSe_2$ [165] y del $CuAlSe_2$ [186] para identificar la formación del $Cu(In, Al)Se_2$, de forma que los picos de difracción se han de localizar en posiciones intermedias a los de ambos patrones. En el gráfico se observa que las fases de $CuSe$ permanecen presentes en las muestras con mayor proporción Cu/In , afectando a las propiedades estructurales de las fases de CIS y CIAS. Las muestras de CIAS cuentan con unos tamaños de cristal de 30 nm y 32 nm para $m_h^*Al_h$ y $m_m^*Al_h$ respectivamente. El desplazamiento producido hacia ángulos mayores con respecto al CIS es notable, siendo mayor para la lámina $m_h^*Al_h$. Ambas propiedades indican una mejor incorporación del Al en la muestra $m_h^*Al_h$.

En la Figura 4.8 se encuentran representados los diagramas de difracción de las muestras con cantidad de Al variable para la proporción de Cu intermedia, m_m^* , con el fin de conocer las variaciones que el compuesto experimenta al modificar la proporción de Al desde $x=0.00$ hasta $x=0.33$ para una proporción Cu/In fija. A través del gráfico se obtiene que todas las películas presentan la misma estructura calcopirita, sin mostrar apenas diferencias

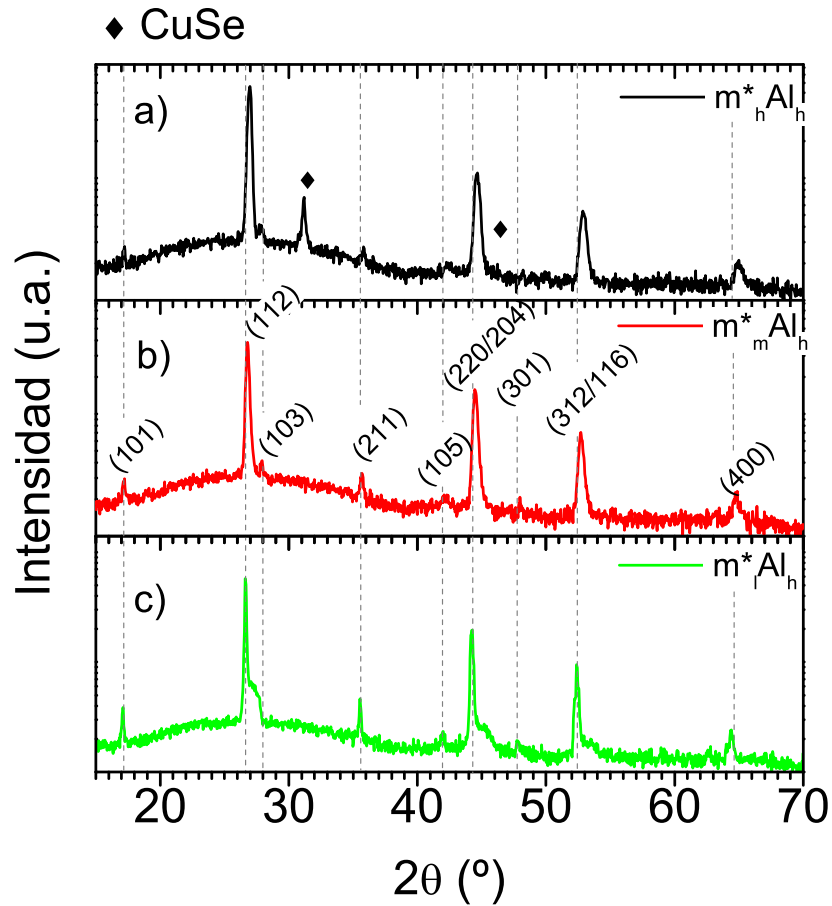


Figura 4.7: Diagramas de difracción de muestras de CIAS representativas de los tres grupos (a) m_h^* , (b) m_m^* y (c) m_l^* selenizadas a 530 °C. Las líneas discontinuas indican la posición de los picos correspondientes de CIS.

entre sus picos. Respecto al contenido de fases de $CuSe$, se aprecia como éstas disminuyen al aumentar la proporción de Al, hasta desaparecer en las muestras con una relación $Al/(In + Al)$ mayor. El estudio en detalle del pico (112) de estas láminas, representado en la Figura 4.9, muestra, como cabía esperar, el desplazamiento del pico principal hacia ángulos mayores a medida que se incrementa la proporción de Al. Los tamaños de los cristales de estas películas de CIAS, de $S(112)_{m_m^* Al_l} = 35 \text{ nm}$, $S(112)_{m_m^* Al_m} = 36 \text{ nm}$ y $S(112)_{m_m^* Al_h} = 32 \text{ nm}$, confirman a su vez la mayor incorporación de Al en la última muestra de este grupo.

En la Figura 4.10 se representa la distancia interplanar relativa al plano (112), $d(112)$, para las películas con distintas cantidades de Cu en función de la proporción atómica de Al e In. De la figura se extrae que las muestras con proporciones $Al/(In + Al)$ de 0.10 a 0.15 ofrecen similares resultados. Sin embargo, cuando esta proporción se incrementa

hacia valores más altos, aparecen diferencias estructurales muy significativas. Cuando la proporción Cu/In es baja, el compuesto creado en la muestra $m_i^*Al_i$ es incapaz de incorporar en su red el aluminio, haciendo que $d(112)$ permanezca en torno a los valores correspondientes al CIS ($d=3.35\text{\AA}$) [187]. A medida que la proporción de Cu/In aumenta, d disminuye aproximándose a los valores correspondientes al CAS ($d=3.21\text{\AA}$) [188], lo cual indica una mejor incorporación del Al de cara a la la formación del CIAS. Se extrae por tanto que el camino de formación está determinado en gran medida por la proporción de Cu, dado que muestras con similar proporción x exhiben comportamientos muy diferentes. En este sentido ya se ha indicado anteriormente que al disminuir la proporción Cu/In prácticamente todo el Cu se consume en la formación de CIS alrededor de 400°C , por lo que disminuye la cantidad de $CuSe$ disponible para la posterior reacción con los seleniuros de aluminio y formación de CIAS cuando se eleva la temperatura.

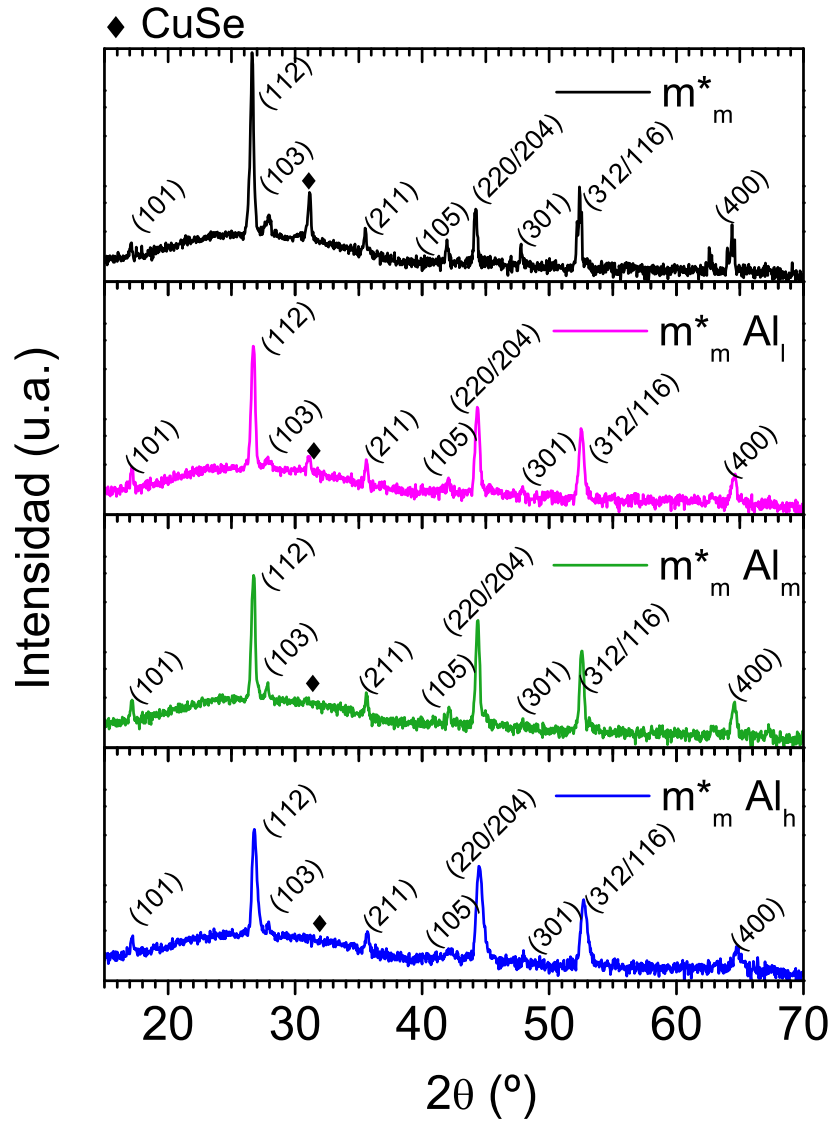


Figura 4.8: Diagramas de difracción de las muestras del grupo m_m^* para las distintas proporciones de Al selenizadas a 530 °C.

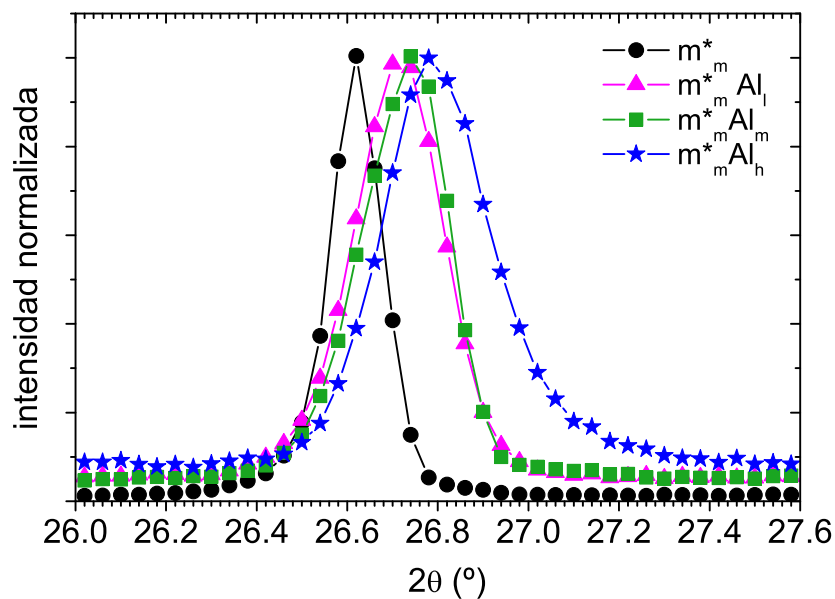


Figura 4.9: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras del grupo m_m^* para las distintas proporciones de Al selenizadas a 530 °C.

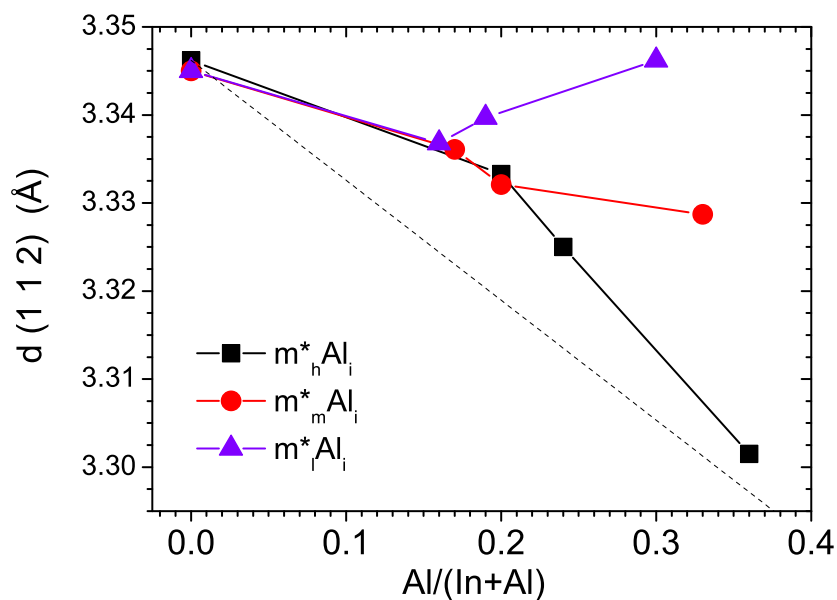


Figura 4.10: Variación de la distancia interplanar, $d(112)$, con el contenido de Al de las muestras selenizadas a 530 °C para diferentes proporciones atómicas Cu/In . La línea discontinua representa los valores estimados de acuerdo a la ley de Vegard.

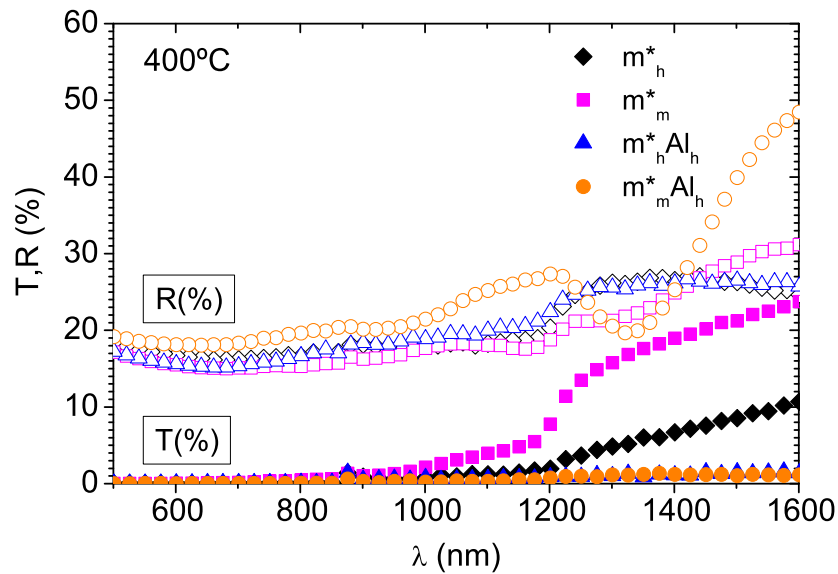


Figura 4.11: Espectros de transmisión y reflexión para las muestras de los grupos m_h^* y m_m^* selenizadas a 400 °C.

4.2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se han analizado para las muestras selenizadas a partir de 400 °C, temperatura para la cual, de acuerdo con las propiedades estructurales, se encuentra presente la estructura calcopirita. En la Figura 4.11 se han representado los diagramas de transmisión y reflexión para las muestras con proporciones de Cu m_h^* y m_m^* , sin Al y con el mayor contenido de éste (correspondiente a las muestras representadas en la Figura 4.3). En todos los casos se observa, mediante el espectro de reflexión ($R(\%)$), que existe un borde en torno a $\lambda=1250$ nm. Esto indica la formación de CIS, de acuerdo con lo extraído de los datos de difracción. Las diferencias más notables entre las distintas muestras aparecen al examinar los diagramas de transmisión. Se observa que en el caso de las películas que contienen Al, la transmisión es prácticamente del 0 % en todo el espectro de longitudes de onda analizados. La comparación entre los espectros de las muestras con y sin Al indica, de acuerdo con los resultados de XRD, que en las muestras con Al coexisten distintas fases puesto que la reacción para la formación de CIAS aún no se ha completado a 400 °C.

La absorbancia de estas muestras, calculada a partir de los espectros de transmisión y reflexión de acuerdo con la ecuación 2.4 se encuentra representada en la Figura 4.12. Se observa un comportamiento muy similar para todas las muestras, con un borde de absorción situado en una energía correspondiente a 1.0 eV. Sin embargo, sí se aprecian diferencias en la absorción que se produce a energías inferiores a las del borde: en el caso

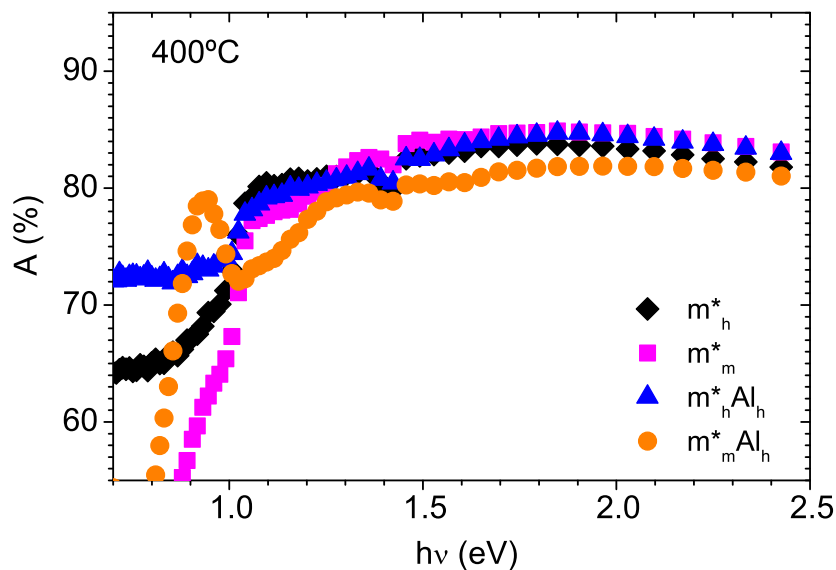


Figura 4.12: Espectros de absorbancia para las muestras de los grupos m_h^* y m_m^* selenizadas a 400 °C.

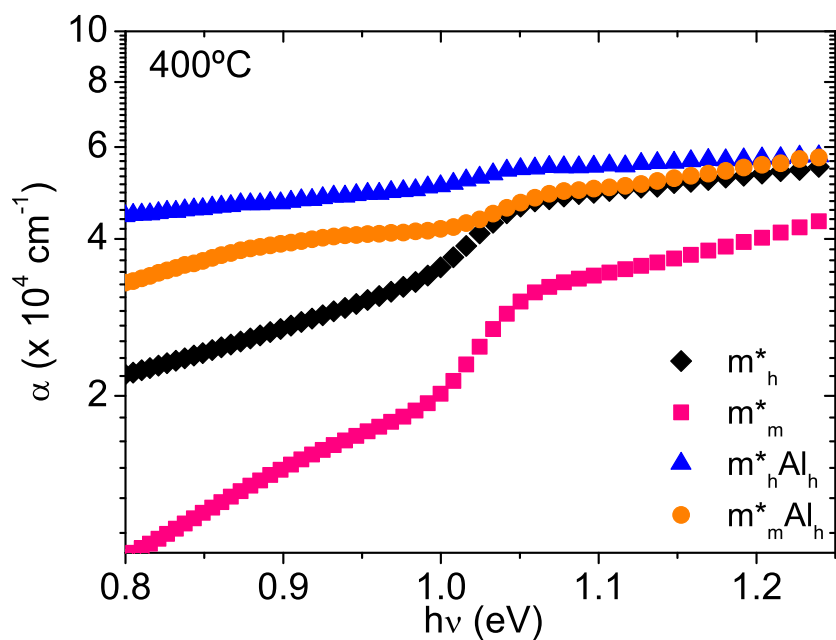


Figura 4.13: Coeficiente de absorción, $\alpha(cm)^{-1}$, en función de la energía para las muestras de los grupos m_h^* y m_m^* selenizadas a 400 °C.

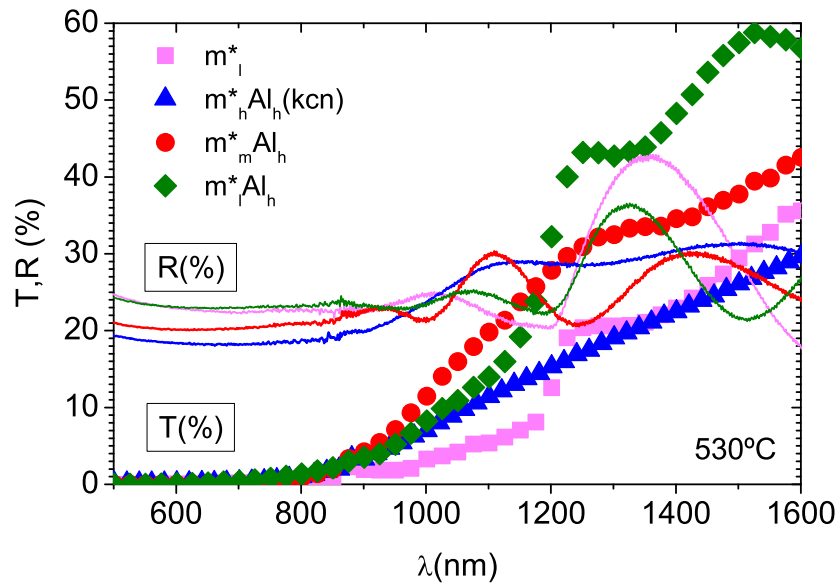


Figura 4.14: Espectros de transmisión y reflexión para las muestras de CIS (m_l^*) y CIAS ($m_h^*Al_h(KCN)$, $m_m^*Al_h$ y $m_l^*Al_h$) con diferentes proporciones Cu/In selenizadas a 530 °C.

de las muestras m_h^* y $m_h^*Al_h$ esta absorción es muy grande, indicando la presencia de otras fases absorbentes además del propio CIS. Esto concuerda con los resultados obtenidos en XRD, donde había una alta presencia de fases de $CuSe$, que podrían ser, junto con otros seleniuros de In y Al con cristalinidad demasiado baja como para ser detectados por XRD, los causantes de esta absorción.

El coeficiente de absorción de las muestras calentadas a 400 °C, calculado mediante la ecuación 2.5, se encuentra representado en la Figura 4.13 para la zona donde se aprecia el borde. De la misma forma que en la gráfica donde se representa la absorbancia, en esta figura se aprecia un borde pronunciado para las muestras m_h^* y m_m^* a una energía $h\nu=1.0$ eV. Sin embargo, en las curvas correspondientes a las muestras $m_h^*Al_h$ y $m_m^*Al_h$ apenas se aprecia dicho borde. Esto corrobora que los compuestos con contenido de Al necesitan mayores temperaturas para sintetizar completamente el CIAS, de acuerdo con el capítulo anterior y resultados previos [10, 183]. A pesar de tener estructura calcopirita, como se había visto en la Figura 4.3, el compuesto no está totalmente formado. Se deduce por tanto que en estas láminas coexisten estructuras de CIS con fases secundarias altamente absorbentes a bajas energía como fases de $CuSe$ y otras fases amorfas de seleniuros de In y Al (dado que éstas reaccionan a más altas temperaturas hacia la formación de los compuestos CIAS, tal y como se ha extraído de la Figura 4.7).

Como se ha visto en el análisis estructural, en las muestras $m_h^*Al_i$ el exceso de $CuSe$

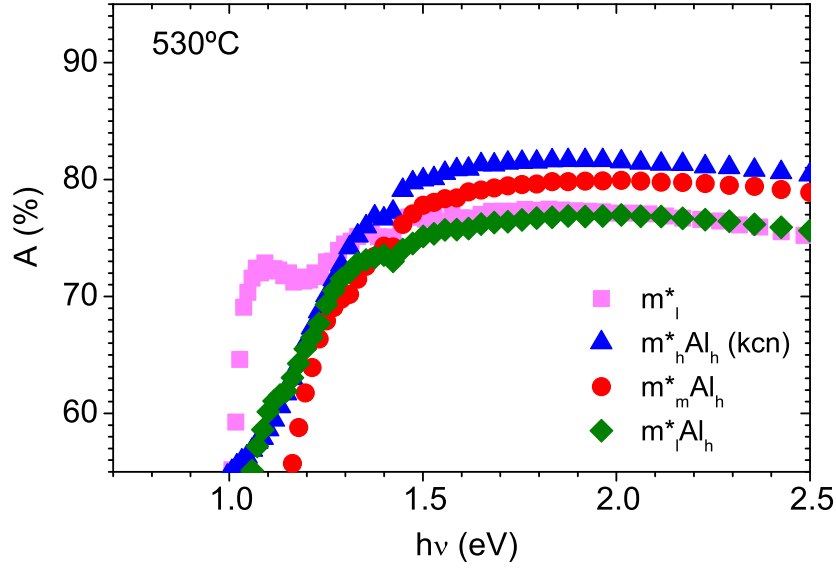


Figura 4.15: Espectros de absorbancia para las muestras de CIS (m_l^*) y CIAS ($m_h^*Al_h(KCN)$, $m_m^*Al_h$ y $m_l^*Al_l$) con diferentes proporciones Cu/In selenizadas a 530 °C.

permanece incluso después de la selenización a 530 °C. Con el objetivo de eliminar dicho exceso, estas muestras han sido atacadas químicamente con cianuro potásico (KCN). La muestra $m_h^*Al_l$ ha sido la que ha presentado mayor proporción de $CuSe$, y durante el ataque con KCN ha perdido su adherencia y se ha despegado del sustrato. Esto ha provocado que no se hayan podido realizar estudios posteriores sobre esta muestra. Las películas $m_h^*Al_m$ y $m_h^*Al_h$ mostraron una buena adherencia incluso después del ataque, permaneciendo bien adheridas al sustrato.

Los espectros ópticos de transmisión y reflexión para las muestras de CIAS selenizadas a 530 °C con el máximo contenido de Al y proporción de Cu variable se muestran en la Figura 4.14 (de manera análoga a la Figura 4.7). Para completar la comparación, se encuentran también representados los espectros ópticos de la muestra de CIS m_l^* . Exceptuando $m_h^*Al_h(KCN)$, el resto de las muestras exhiben un marcado borde en el espectro de transmisión a una longitud de onda ligeramente inferior a 1250 nm. El hecho de que este borde sea más difuso en la lámina $m_h^*Al_h$, incluso después del ataque con KCN, da cuenta de la presencia de otras fases absorbentes que se superponen con las propias del CIS o CIAS. Los espectros de absorbancia de estas películas están representados en la Figura 4.15. Se extrae de ésta una clara diferencia entre $m_m^*Al_h$ y el resto de láminas, puesto que es la única cuyo borde cae para energías más altas que 1.0 eV. La muestra $m_m^*Al_h$ presenta el mayor desplazamiento del borde de absorción, mientras que este desplazamiento no es tan evidente para $m_l^*Al_h(KCN)$. Se observa que $m_l^*Al_h$ no ha reaccionado de cara a la completa

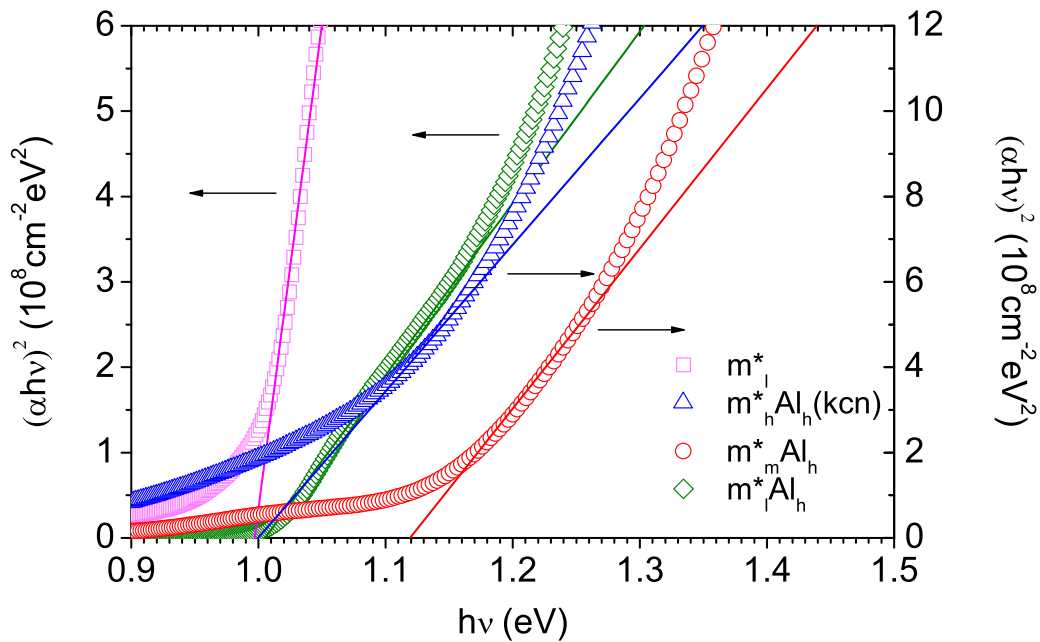


Figura 4.16: Determinación de la energía del gap las muestras de CIS (m_l^*) y CIAS ($m_h^*Al_h(KCN)$, $m_m^*Al_h$ y $m_l^*Al_l$) con diferentes proporciones Cu/In selenizadas a $530^\circ C$.

formación del CIAS, y su comportamiento óptico es similar al que tiene la muestra de CIS, lo cual está de acuerdo con los resultados estructurales extraídos de la Figura 4.10.

Las extrapolaciones de la parte lineal de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ se han realizado en el rango de energías donde se localiza el borde en el espectro de transmisión, de la manera ilustrada en la Figura 4.16. Se distingue que la película de $m_m^*Al_h$ es la única que presenta un notable incremento del valor de la energía del gap respecto a la muestra de CIS, mientras que $m_h^*Al_h$ y $m_l^*Al_h$ apenas presentan desplazamiento hacia valores más altos de energía. La película $m_m^*Al_h$ tiene un valor del gap de $E_g=1.12$ eV, valor muy próximo a los obtenidos para otras muestras de CIAS que dan $E_g=1.16-1.20$ eV para $Al/(In + Al)=0.25$ [7, 189, 190].

Para analizar la influencia de la cantidad de Al para una proporción de Cu/In dada, m_m^* , se observan los espectros de transmisión y reflexión representados en la Figura 4.17. Al comparar los espectros de transmisión se perciben comportamientos muy similares entre $m_m^*Al_l$ y $m_m^*Al_m$, con un borde apenas marcado y $T(\%)$ máximas que no llegan al 20 %. La muestra $m_m^*Al_h$ es la que presenta mayores valores de transmisión, que llegan a alcanzar el 50 %, además de un borde pronunciado. En la Figura 4.18 se representan los espectros de absorbancia para las muestras del grupo m_m^* . El borde observado aparece desplazado hacia energías mayores de la correspondiente al CIS para las muestras $m_m^*Al_m$ y $m_m^*Al_h$,

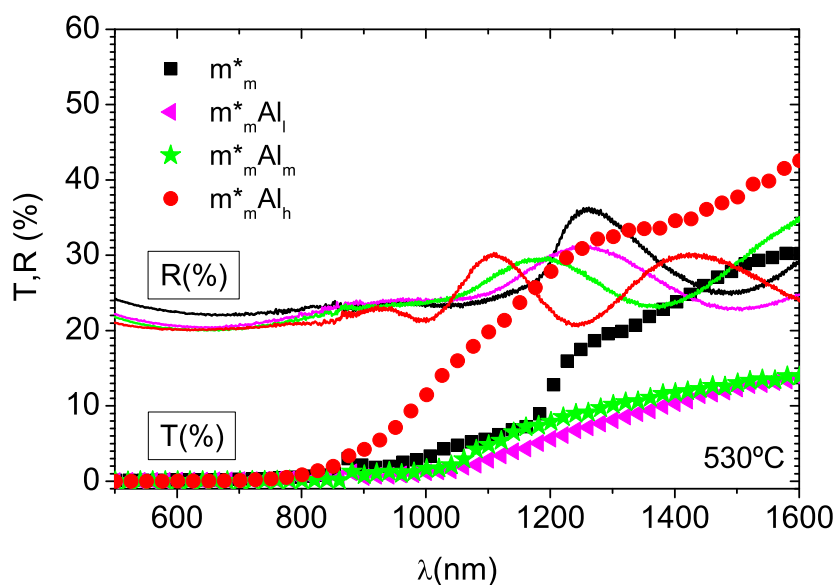


Figura 4.17: Espectros de transmisión y reflexión para las muestras de CIS y CIAS del grupo m_m^* (m_m^* , $m_m^*Al_l$, $m_m^*Al_m$ y $m_m^*Al_h$) con diferentes proporciones de Al, selenizadas a 530 °C.

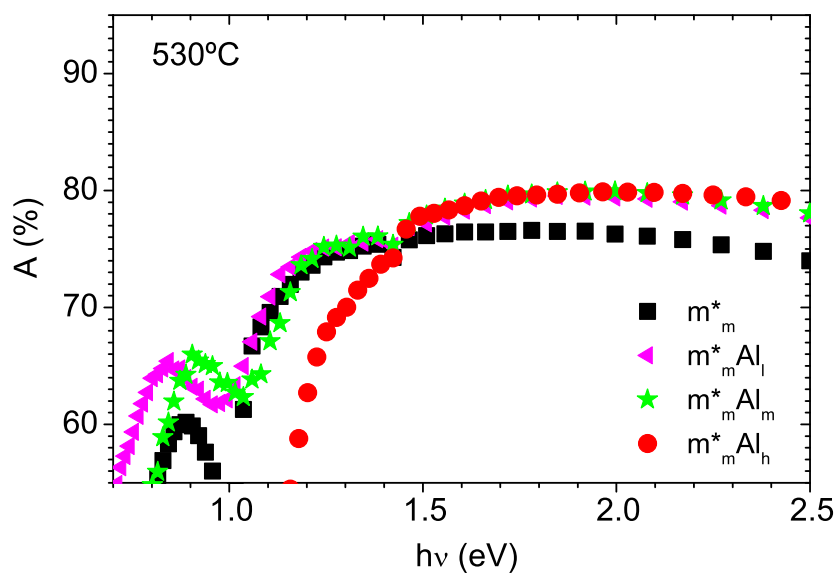


Figura 4.18: Espectros de absorbancia para las muestras de CIS y CIAS del grupo m_m^* (m_m^* , $m_m^*Al_l$, $m_m^*Al_m$ y $m_m^*Al_h$) con diferentes proporciones de Al, selenizadas a 530 °C.

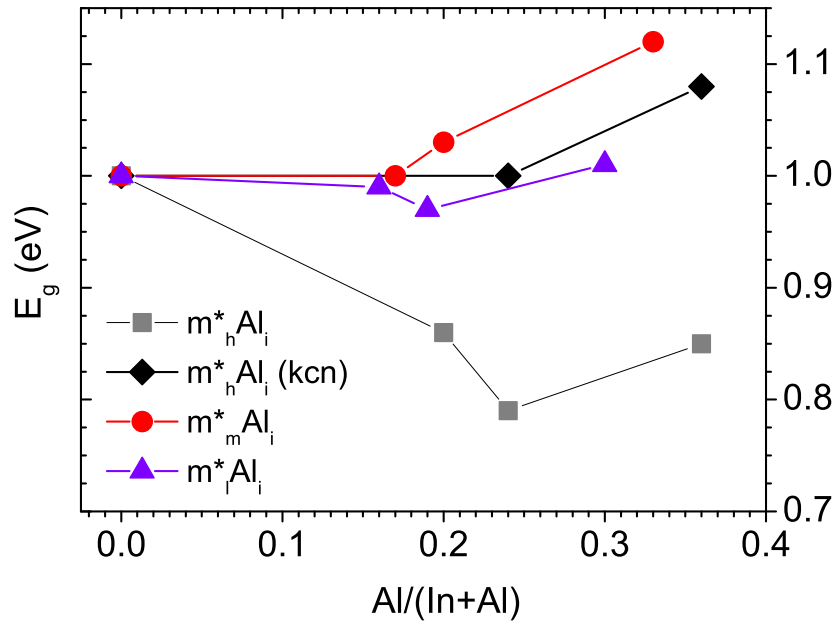


Figura 4.19: Variación de la energía del gap óptico, E_g , con el contenido de Al de las muestras de CIAS selenizadas a 530 °C con diferentes proporciones atómicas Cu/In .

de lo que se deduce que en mayor o menor medida se ha producido incorporación del Al.

El valor del gap se ha calculado para todas las muestras analizadas en este estudio, y la dependencia con la proporción atómica $Al/(In + Al)$ está representada en la Figura 4.19. En ella se aprecia que las películas con menor contenido en Cu ($m_l^*Al_i$) muestran valores similares para las distintas proporciones de Al. Las muestras con exceso de $CuSe$ ($m_h^*Al_h$) mejoran notablemente tras el ataque con KCN, sin embargo los valores del gap permanecen más bajos que el máximo alcanzado con $m_m^*Al_h$. Por tanto, las muestras con una proporción atómica inicial $Cu/In \approx 1.33$ son las que han permitido alcanzar el mayor ensanchamiento del gap por medio de la adición de Al.

4.3. Morfología

Las micrografías tomadas con SEM desde la parte superior de muestras representativas de cada grupo m_i^* selenizadas a 530°C se observan en la Figura 4.20. La morfología superficial de la muestra m_m^* , ilustrada en la Figura 4.20a y 4.20e, presenta granos grandes con formas bien definidas en una estructura compacta. La adición de Al promueve la formación de agregados con estructuras más pequeñas: las muestras $m_h^*Al_h$ (Figuras 4.20b y 4.20f) y $m_m^*Al_h$ (Figuras 4.20c y 4.20g) presentan una alta interdifusión entre los granos, facilitada probablemente por la presencia de $CuSe$. De acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis de XRD, se observa que la película $m_l^*Al_h$ (Figuras 4.20d y 4.20h) no ha cristalizado como CIAS, exhibiendo localmente formas correspondientes al CIS.

Las imágenes de SEM de sección transversal de las películas con Al, mostradas en la Figura 4.21, corroboran que la lámina de $m_m^*Al_h$ es la que muestra estructuras más homogéneas, mientras que $m_h^*Al_h$ y $m_l^*Al_h$ exhiben una mayor distribución de tamaños de grano.

La rugosidad de las muestras absorbentes se ha medido mediante perfilometría. La rugosidad media, \bar{R}_a , de los valores absolutos medidos en un intervalo de $100\ \mu\text{m}$ se ha calculado mediante la ecuación 2.11. Los valores obtenidos se encuentran en un rango $20\ \text{nm} \leq \bar{R}_a \leq 61\ \text{nm}$, que crecen a medida que la proporción de Cu aumenta. Como se aprecia en la Figura 4.22, la superficie de la lámina $m_h^*Al_l$ es rugosa, relacionado esto con la alta proporción de $CuSe$ presente en la muestra. Las otras películas sin embargo exhiben una superficie mucho más suave. Este comportamiento ya ha sido observado previamente en otros trabajos [191, 192].

4.4. Discusión

De las pruebas realizadas en este capítulo se concluye que la proporción de los precursores Cu/In determina en gran medida el camino hacia la formación y cristalización del CIAS. Cuando la proporción Cu/In inicial es baja, no se alcanza una incorporación efectiva del Al, a pesar de la adición de éste, y tanto la energía del gap como las constantes de red permanecen en torno a los valores correspondientes al CIS. A medida que la proporción Cu/In aumenta se obtiene una mejoría respecto a la incorporación del Al en el compuesto CIAS, pero también produce la permanencia de fases secundarias altamente absorbentes que no permiten un ensanchamiento efectivo de la banda prohibida incluso después del ataque químico. Existe una proporción intermedia óptima que permite la síntesis de un CIAS monofásico, así como un notable incremento de la energía del gap

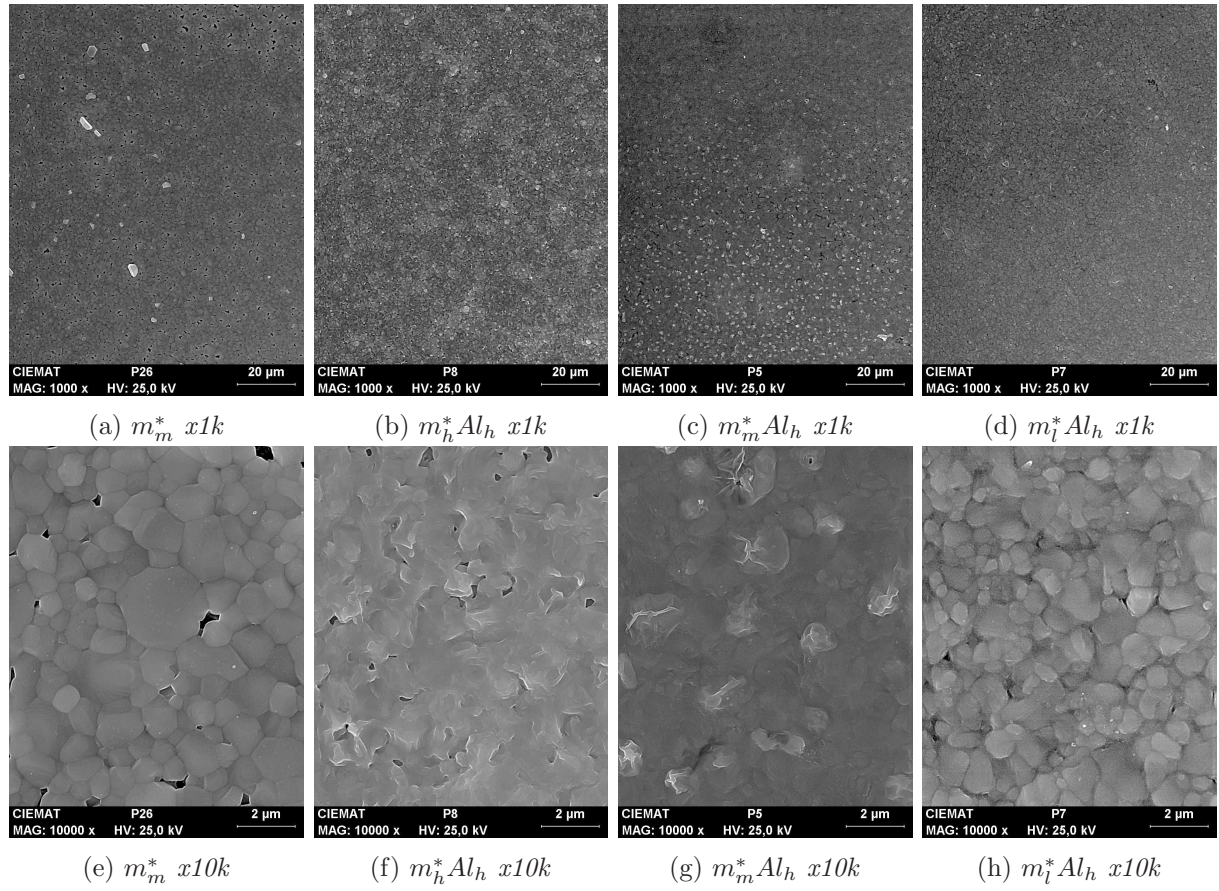


Figura 4.20: Imágenes frontales de SEM de la muestras de CIS y CIAS selenizadas a 530 °C

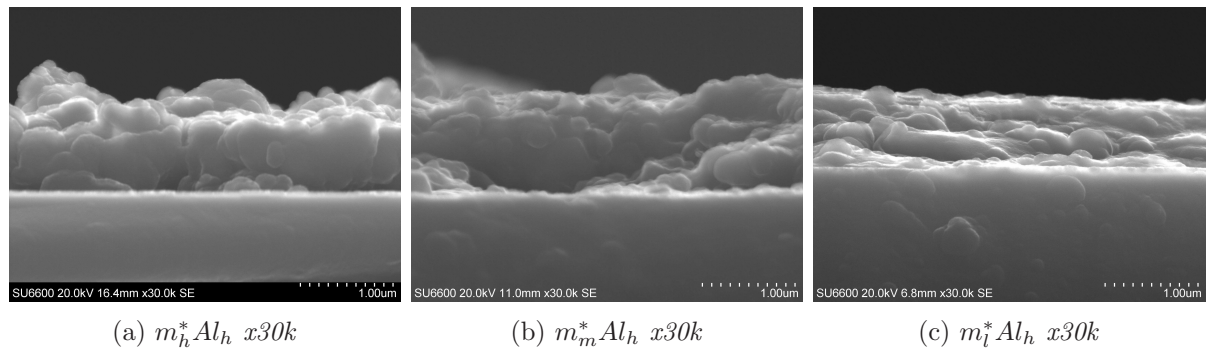


Figura 4.21: Imágenes transversales de SEM de muestras CIAS selenizadas a 530 °C

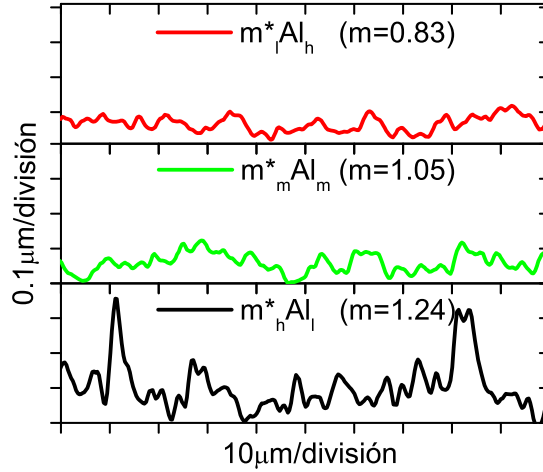


Figura 4.22: Medidas de rugosidad de las muestras $m_l^* Al_h$, $m_m^* Al_m$ y $m_h^* Al_l$

con la proporción de Al, con los parámetros ópticos y estructurales evolucionando en el mismo sentido.

Tanto el hecho de que la proporción atómica Cu/In sea crítica, así como lo observado para las distintas temperaturas de selenización, conduce todo ello hacia una única ruta de formación del compuesto cuaternario, que concuerda también con lo extraído del capítulo 3. Durante el calentamiento comienza la incorporación del selenio a las películas precursoras con la formación de $CuSe$, que sirve de compañero de reacción para la incorporación del In a través de sus seleniuros (y también del Al debido al consumo que se produce de $CuSe$ en presencia de dicho elemento). Cuando la relación Cu/In es alta, no todo el $CuSe$ se consume a $400^\circ C$ para la formación del CIS, y se facilita la reacción con el Al (en forma de seleniuros), formando compuestos CIAS con alto contenido en Al y baja cristalinidad a esta temperatura. Resulta necesario elevar la temperatura de selenización hasta $520^\circ C$ - $540^\circ C$ para que los compuestos anteriormente formados reaccionen a su vez hasta formar una única fase de $Cu(In, Al)Se_2$ con alta cristalinidad y detectable por XRD.

Es importante destacar la diferencia que supone la formación de este cuaternario frente a su análogo CIGS, que necesita una temperatura más próxima al CIS para completarse (ver sección 1.3.5). La gran diferencia que existe entre las temperaturas de formación del CIS ($400^\circ C$) y CIAS ($530^\circ C$) no permite la formación directa del cuaternario en las presentes condiciones de selenización y conlleva la evolución desde CIS hasta CIAS tal como se ha deducido anteriormente, lo que dificulta en gran medida el completo y homogéneo crecimiento del CIAS, haciendo mucho más críticos todos los parámetros de preparación.

Capítulo 5

Influencia del contacto metálico posterior

El análisis de la preparación y crecimiento del compuesto cuaternario CIAS presentado hasta ahora ha sido realizado sobre sustratos de vidrio, condición que permite un estudio pormenorizado de la influencia de los distintos parámetros en la formación del absorbente aislado, sin más perturbaciones que las efectuadas de forma intencionada durante los experimentos con el objetivo de optimizar el proceso, así como la mejora en la comprensión de las reacciones que tienen lugar durante la formación del compuesto. Sin embargo, desde el enfoque de la utilización de este material como absorbente en células solares de lámina delgada, resulta necesario la preparación del mismo sobre un contacto posterior (*back contact*), usualmente metálico. Debido a los requerimientos demandados para el contacto posterior en el dispositivo, tales como su estabilidad química y térmica en los procesos de preparación, buenas propiedades eléctricas que permitan un contacto óhmico para los portadores mayoritarios en la intercara, así como un bajo ritmo de recombinación para los portadores minoritarios entre otros, el molibdeno es históricamente el metal elegido como contacto posterior [32, 193]. Sin embargo, los experimentos llevados a cabo en nuestro laboratorio han mostrado que la utilización de este metal como contacto posterior dificulta el crecimiento del CIAS bajo determinadas condiciones si se compara con su crecimiento sobre SLG. Tanto en este como en el siguiente capítulo se tratará de comprender cuál es el papel que el contacto posterior de Mo juega en la incorporación del Al en la matriz del CIAS, tratando de profundizar en el conocimiento de las interacciones que aparecen en la intercara Mo/CIAS y que influyen en la formación del compuesto cuaternario.

En el presente capítulo se han elegido diferentes tipos de Mo, que ofrecen características diversas. Por un lado se ha utilizado una chapa de Mo comercial que actúa simultáneamente

como contacto posterior y como sustrato, de $100\mu\text{m}$. Por otro lado se han preparado mediante pulverización catódica láminas delgadas de Mo, con espesores de $1\mu\text{m}$ y $1.5\mu\text{m}$, sobre vidrios sodocálcicos. Para la preparación de estas finas capas se han variado los parámetros de pulverización, eligiendo éstos de modo que siempre se ha podido alcanzar un equilibrio entre la tensión estructural, la adherencia y la conductividad eléctrica de las láminas de Mo. Los parámetros fundamentales, esto es potencia aplicada ($P(W)$) y flujo de Ar de proceso ($F_{Ar}(\text{sccm})$), se han utilizado en los siguientes rangos: $47 \leq P(W) \leq 140$ y $68 \leq F_{Ar}(\text{sccm}) \leq 150$. Como se verá a continuación, merece la pena destacar que la película de Mo de $1\mu\text{m}$ ha sido preparada con las condiciones de pulverización más bajas, lo que ha conseguido que sus propiedades sean muy distintas a las de las otras películas preparadas que además cuentan con mayor grosor.

Sobre todos los sustratos de Mo se ha evaporado simultáneamente la secuencia de precursores $In/Cu/In/Al$ de acuerdo a los resultados obtenidos en capítulos anteriores. La proporción atómica elegida para el Al ha sido de $x=0.3$. Posteriormente se ha llevado a cabo la selenización de todas las muestras mediante el proceso explicado previamente, hasta una temperatura máxima de 540°C . El espesor del absorbente tras el proceso de selenización es de $0.9\mu\text{m}$.

A continuación especificaremos algunos aspectos que definen a los distintos molibdenos para pasar posteriormente a estudiar su influencia en la preparación del CIAS.

5.1. Contacto posterior: molibdeno

De acuerdo con la información especificada anteriormente se pueden distinguir tres tipos de molibdenos utilizados en este estudio (más detalles en Tabla 5.1): por un lado tenemos la fina chapa de molibdeno, que como se ha dicho hará las veces de sustrato y de contacto. Debido al pequeño grosor con el que cuenta ($100\mu\text{m}$), esta chapa resulta ser flexible, lo cual en principio permitiría que este molibdeno fuera empleado en situaciones donde se hace necesario un sustrato de estas características. Por otro lado tenemos las finas capas de molibdeno preparadas mediante pulverización catódica sobre vidrios (SLG, 2mm). Este grupo se puede a su vez dividir en dos subgrupos, de acuerdo a las propiedades estructurales que se describen a continuación.

5.1.1. Propiedades estructurales

Las características estructurales son analizadas en la Figura 5.1, donde se exponen para los tres grupos de molibdenos los patrones de difracción de rayos X (líneas en

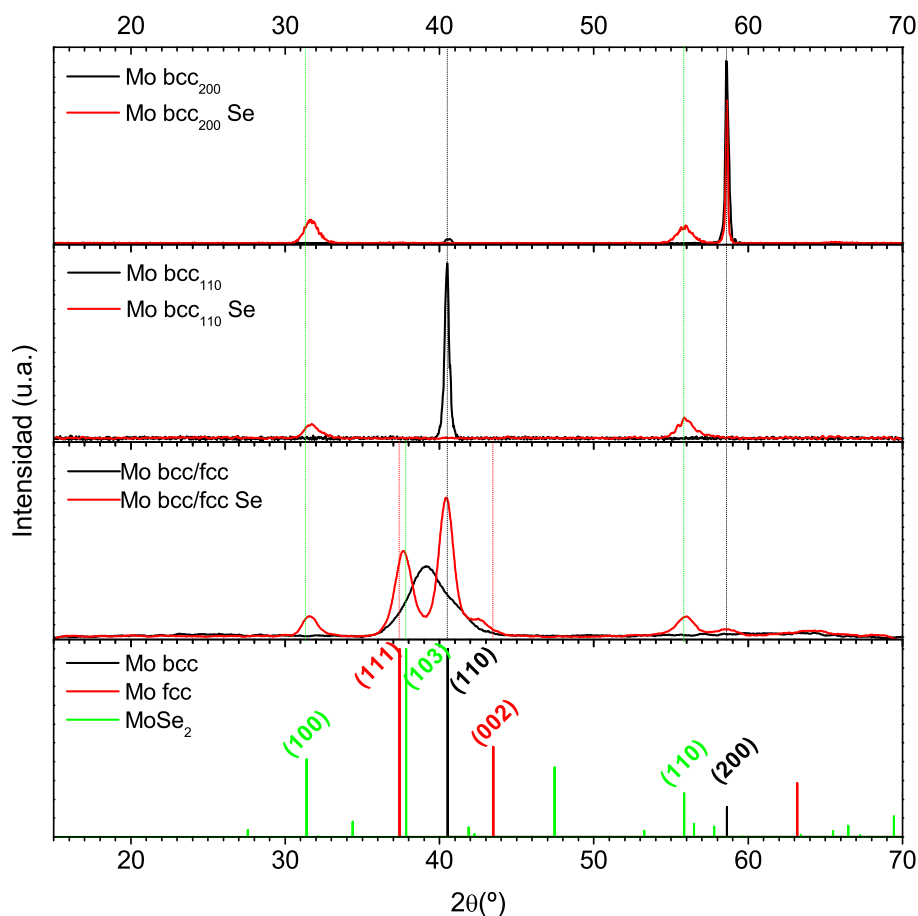


Figura 5.1: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras metálicas (Mo bcc_{200} , Mo bcc_{110} y Mo bcc/fcc), en negro, y de sus respectivas muestras selenizadas ($\text{Mo bcc}_{200}\text{Se}$, $\text{Mo bcc}_{110}\text{Se}$ y Mo bcc/fccSe), en rojo. En el último gráfico (abajo) se representan las líneas correspondientes a los patrones de difracción para muestras polvo de Mo bcc (negro), Mo fcc (rojo) y MoSe_2 (verde).

negro). Como se aprecia en la figura existen diferencias notables entre estos tipos de molibdenos: los picos de difracción correspondientes a la chapa comercial hacen referencia a su estructura bcc [194], con una marcada orientación en la dirección perpendicular al plano (200), posiblemente obtenida mediante un proceso industrial de texturizado. Por otro lado mediante pulverización catódica se han obtenido muestras de Mo también con una definida estructura bcc pero que presenta su reflexión más marcada en la dirección (110). Por último se han preparado finas láminas de molibdeno que han presentado picos más anchos y menos intensos, indicando un menor tamaño de grano y/o mayor tensión estructural que dificultan su clasificación. La forma habitual en la que se encuentra el molibdeno, como además acabamos de observar, es la estructura bcc. No obstante en

nuestro laboratorio el Mo ha sido observado también con una estructura fcc [195] menos frecuente, y de hecho metaestable. Si se examinan los patrones de los estándares para muestras en polvo (representados en el último gráfico de la figura) se podría decir que el pico que se advierte en la muestra pulverizada se encuentra justo entre ambas fases (bcc y fcc), lo cual podría implicar que la lámina conseguida es una mezcla de ambas, con muy baja cristalinidad. A partir de lo observado en los distintos gráficos de la figura, de ahora en adelante las distintas muestras de molibdeno (y posteriormente las respectivas muestras de absorbente depositadas sobre los distintos molibdenos) serán denotadas a partir de su estructura cristalina: *Mo bcc₂₀₀*, *Mo bcc₁₁₀* y *Mo bcc/fcc*.

Método obtención	Resistencia laminar	Condiciones de preparación	Tipos de Mo según estructura
Mo chapa	R=0.2Ω/sq	—	<i>Mo bcc₂₀₀</i>
Pulverización catódica	R=0.2Ω/sq	P=47W F _{Ar} =68sccm	<i>Mo bcc₁₁₀</i>
	R=0.9-1.5Ω/sq	P=90-140W F _{Ar} =150sccm	<i>Mo bcc/fcc 1</i> <i>Mo bcc/fcc 2</i> <i>Mo bcc/fcc 3</i> <i>Mo bcc/fcc 4</i>

Tabla 5.1: Tipos de Mo empleados en este capítulo. Se especifican el método de obtención, la resistencia mostrada y sus parámetros de preparación así como la nomenclatura utilizada para hacer alusión a estas muestras de acuerdo a sus propiedades estructurales.

Con el fin de tener más información en lo que respecta a la reactividad de los distintos molibdenos, las muestras fueron selenizadas con las mismas condiciones que las películas de los precursores metálicos para la formación del CIAS. El resultado obtenido tras el calentamiento a 540 °C y consecuente selenización de las láminas de molibdeno se expone en la Figura 5.1 en los correspondientes difractogramas en rojo.

Analizando individualmente cada uno de los gráficos se observa que en el caso del *Mo bcc₂₀₀* la selenización hace que aparezcan nuevos picos que corresponden a las reflexiones (100) y (110) del *MoSe₂* [196]. Además se conserva el pico (200) de la estructura bcc

del Mo, aunque menos intenso. Esto indica que, como cabía esperar, parte de la chapa del molibdeno ha sido selenizada, y se ha formado una nueva capa de $MoSe_2$ que ha consumido parte del Mo. Este $MoSe_2$ presenta las características estructurales que se han observado favorables para formar un buen contacto con absorbentes CIGS [35].

En el caso del Mo bcc_{110} se advierten los mismos picos de $MoSe_2$ que en la situación anterior, pero sin embargo no hay presencia de la fase bcc del molibdeno inicial. Es necesario indicar que se ha observado que este tipo de muestras responden muy mal al proceso de selenización, dado que al sacarlas del horno las láminas se encuentran en un avanzado estado de degradación, con muchas grietas y baja adherencia que hacen difícil o imposible proceder a la completa caracterización de éstas. A partir de lo que se aprecia a simple vista respecto a la degradación del molibdeno, junto con la información obtenida por difracción hay dos posibles explicaciones que podrían dar respuesta a la situación observada. Por un lado, que este molibdeno no tolere tan altas temperaturas, de modo que la delgada capa se agriete durante el proceso de recocido facilitando por tanto una más completa selenización, puesto que el Se cuenta con una mayor superficie activa para atacar. Sin embargo se han calentado muestras de ambas láminas pulverizadas hasta 540°C en ausencia de selenio y no se ha observado degradación, por lo que esta deducción ha de desestimarse. Descartada esta explicación, se deduce entonces que el molibdeno en estas condiciones es elevadamente reactivo al selenio, por lo que la lámina de Mo inicial pierde su identidad como tal, y las tensiones generadas por la incorporación del selenio en la capa pueden producir las grietas y la falta de adherencia observadas como resultado final.

En el último caso, correspondiente a la capa de molibdeno que se ha identificado como mezcla de fases (Mo bcc/fcc), se advierten de nuevo los picos de $MoSe_2$ detectados anteriormente. Sin embargo aparece un cambio respecto a la fase correspondiente al molibdeno, puesto que donde antes se encontraba un pico ancho de baja cristalinidad, se distingue ahora su desdoblamiento en dos picos tras el tratamiento térmico. Tal y como se deduce del último gráfico de la figura, claramente estos dos picos pueden ser identificados con las líneas correspondientes a las orientaciones (111) y (110) de las estructuras fcc y bcc respectivamente. Esta conclusión se extrae de la observación de este efecto en numerosas ocasiones para muestras similares, así como de la aparición de otras reflexiones menos intensas correspondientes a ambas estructuras (como la (002) y la (200) de las estructuras fcc y bcc respectivamente). Generalizando para este tipo de películas lo que se observa es que la lámina de molibdeno tal y como ha sido preparada resulta ser mezcla de pequeños cristales con estructuras bcc y fcc (menos estable en general), pero estas fases tienden a mejorar su cristalinidad u ordenarse mediante el calentamiento de la muestra.

De la Figura 5.1 se extrae por tanto que la reactividad y comportamiento de las

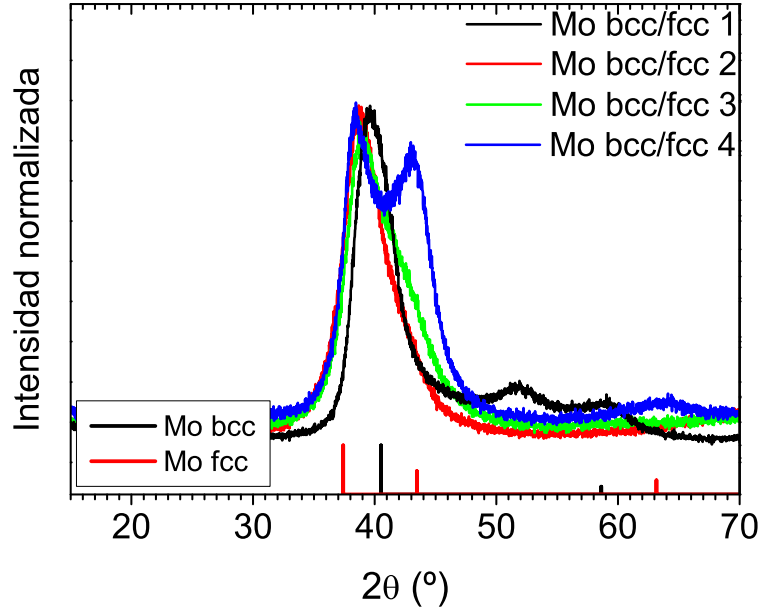


Figura 5.2: Detalle del pico principal, normalizado, observado en las muestras de *Mo bcc/fcc* preparadas bajo diferentes condiciones de pulverización. En la parte inferior están representados las líneas correspondientes a los patrones de difracción para muestras polvo de *Mo bcc*(negro), *Mo fcc*(rojo).

láminas de molibdeno resulta ser muy diferente dependiendo de sus condiciones iniciales. Teniendo en cuenta que la degradación de las muestras de *Mo bcc*₁₁₀ complica mucho su funcionalidad, se ha decidido profundizar en el estudio del tercer tipo de molibdeno, el que denotamos como suma de fases. Variando sus condiciones de preparación, de acuerdo a los márgenes establecidos anteriormente, se observan también diferencias entre las distintas películas. Estas disimilitudes pueden ser advertidas en la Figura 5.2 donde los espectros de difracción de rayos X de distintas muestras de espesor $1.5\mu\text{m}$ se han representado en detalle. De acuerdo con los estándares de difracción para muestras polvo que se indican en la parte inferior de la figura, se identifica una tendencia respecto a la predominancia de una u otra fase. Respecto a esta tendencia los distintos molibdenos se han denominado de acuerdo a la proporción de fases bcc/fcc que se puede determinar. Se observa, yendo de la que tiene mayor proporción de fase bcc (*Mo bcc/fcc 1*) a la menor (*Mo bcc/fcc 4*) un ligero ensanchamiento del pico principal (situado en torno a 40°) y su desplazamiento hacia ángulos menores, esto es, hacia el pico (111) relativo a la estructura fcc. Estos dos factores pueden ser atribuidos a una mayor presencia de fase fcc, hasta el máximo observado (caso de *Mo bcc/fcc 4*), en el que se advierten nítidamente los dos picos (111) y (002) correspondientes a la estructura fcc.

5.1.2. Propiedades ópticas

Tratando de profundizar en el estudio de los distintos molibdenos analizados, se realizaron medidas ópticas de las muestras representativas, expuestas en la Figura 5.1. Análogamente a esta figura, las medidas ópticas se han realizado antes y después de la selenización del material. Como se comentó anteriormente, la degradación de la muestra *Mo bcc*₁₁₀ tras la selenización ha impedido tomar datos ópticos fiables. Los resultados obtenidos de las medidas de reflectancia se encuentran representados en la Figura 5.3. Como cabía esperar, los Mo muy cristalinos (*Mo bcc*₂₀₀ y *Mo bcc*₁₁₀) presentan el mismo comportamiento, mientras que en la reflectancia de la muestra menos cristalina (*Mo bcc/fcc*) no se aprecia la misma forma, siendo su espectro mucho más plano que en los casos anteriores. Tras la selenización (en el gráfico inferior de la figura) apreciamos de nuevo notables diferencias entre las muestras con distinta cristalinidad: *Mo bcc*₂₀₀ apenas refleja la luz incidente, hecho que se presuponía con la observación a simple vista de la muestra, que queda totalmente negra. La selenización en cambio del *Mo bcc/fcc* implica una diferenciación de máximos y mínimos de interferencia (ausentes en la muestra sin calentar), correspondientes a la capa superficial de *MoSe*₂ que se deduce de los espectros de difracción de rayos X.

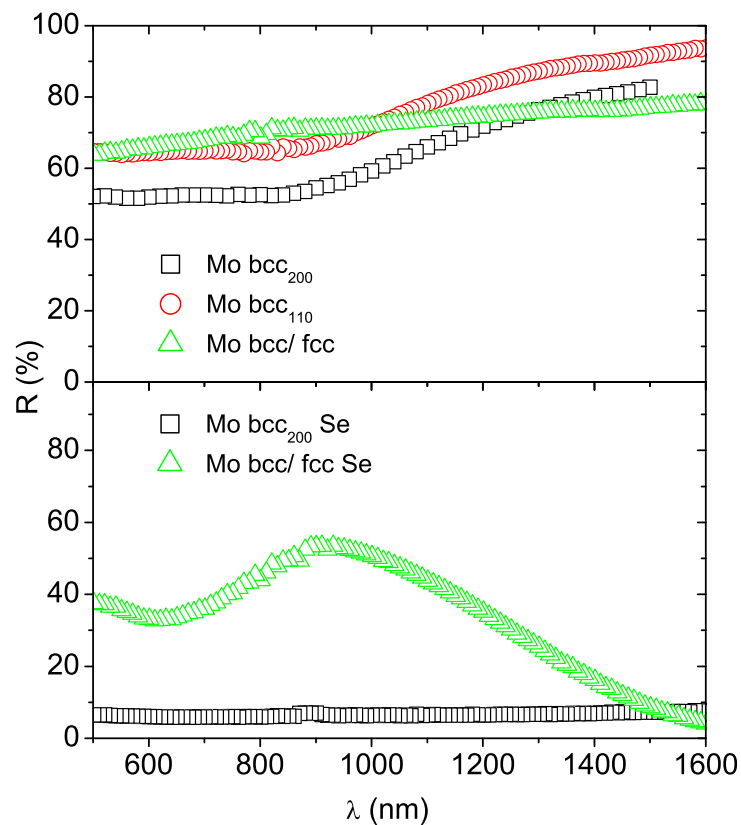


Figura 5.3: Espectros de reflectancia para las muestras de molibdeno representativas ($Mo\ bcc_{200}$, $Mo\ bcc_{110}$ y $Mo\ bcc/fcc$), en el gráfico superior, acompañados de los espectros de reflectancia de las muestras selenizadas ($Mo\ bcc_{200}Se$ y $Mo\ bcc/fccSe$), en el gráfico inferior. Debido a la degradación de $Mo\ bcc_{110}$ tras la selenización, no hay resultados ópticos fiables.

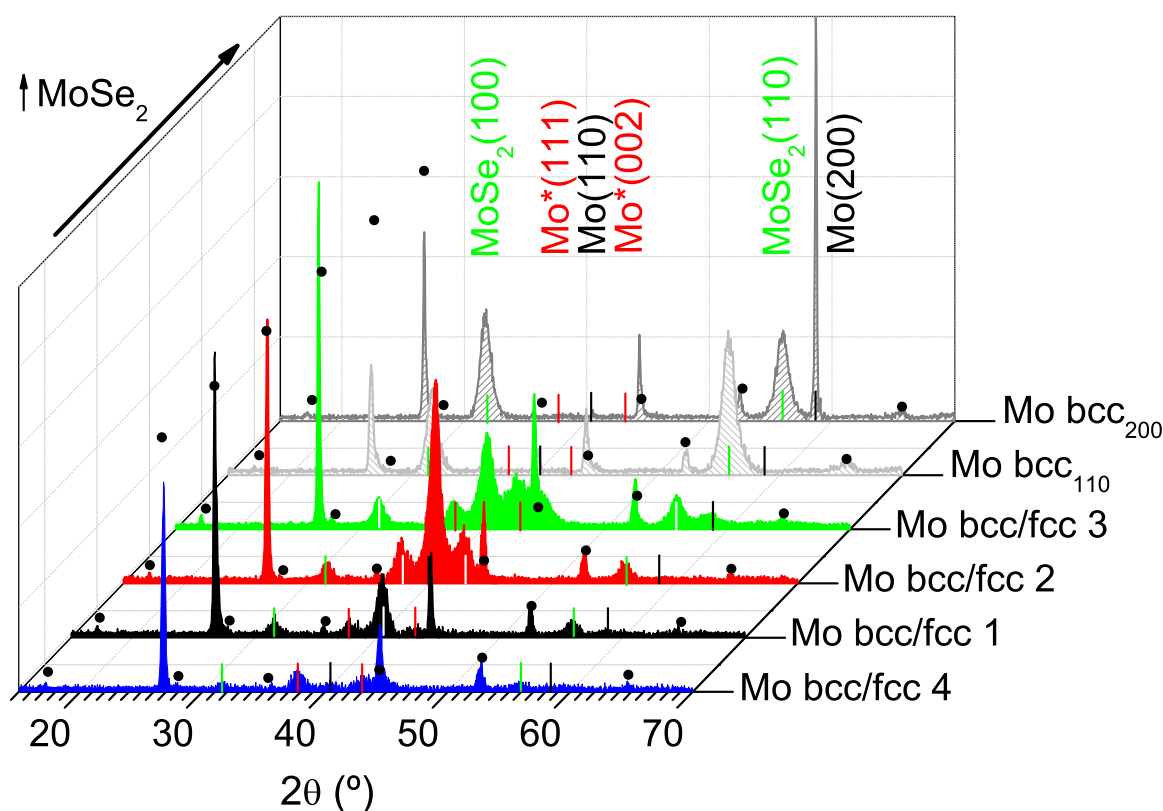


Figura 5.4: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de CIAS preparadas sobre los distintos tipos de Mo, ordenados en función del grado de selenización del Mo. En la parte posterior del gráfico se indican las respectivas reflexiones de *Mo bcc* (en negro), *Mo fcc* (en rojo y asterisco) y *MoSe₂* (en verde). Las líneas correspondientes indican la posición de estos picos en cada difractograma. Los puntos negros indican la posición de los picos de la estructura calcopirita tipo CIS.

5.2. Absorbente CIAS sobre láminas de molibdeno

Sobre los molibdenos analizados en la sección anterior se prepararon capas de absorbente CIAS de $0.9 \mu\text{m}$ de espesor, con una proporción atómica de $x=0.3$ que se selenizaron a 540°C .

5.2.1. Propiedades estructurales

La estructura cristalina de las muestras CIAS ya selenizadas sobre estos sustratos ha sido análogamente analizada mediante difracción de rayos X. Los difractogramas

respectivos están representados en la Figura 5.4. Lo primero que se percibe en este gráfico es la presencia (con mayor o menor intensidad) de todos los picos relativos a la estructura calcopirita del compuesto tipo CIS: por un lado los picos principales (112), (220)/(204), (312)/(116) y (400) que se encuentran junto con los picos más pequeños (101), (103) y (211) estableciendo una relación inequívoca con la estructura calcopirita. Con el fin de no complicar el gráfico, no se han etiquetado cada uno de los picos como se ha realizado en otros capítulos. No obstante todos ellos están identificados en la figura mediante puntos negros. Por otro lado se advierten picos relativos a la capa de molibdeno. Estas fases, establecidas en la sección anterior, están remarcadas en el gráfico mediante líneas situadas en la posición correspondiente a los estándares para las muestras en polvo. Las líneas de los distintos colores se identifican con las diferentes fases etiquetadas en la parte posterior de la figura. Como en la sección anterior se distinguen fases de Mo bcc (representado en negro) con sus reflexiones para los planos (110) y (200). Se advierte también la fase metaestable Mo fcc, identificada con el color rojo, y un asterisco. Estas reflexiones observadas son las (111) y (002), análogamente a las de las muestras aisladas de Mo. Por último se aprecian picos correspondientes al $MoSe_2$, marcados en verde, reflexiones características de los planos (100) y (110) como en la sección anterior. Si se analizan en conjunto todas las muestras representadas en el gráfico se ve que han sido dispuestas de acuerdo a la tendencia creciente que presentan respecto al contenido de $MoSe_2$. Recurriendo de nuevo a la diferenciación de muestras en tres grupos, se observa que el contenido de este compuesto en las muestras preparadas sobre el molibdeno con mezcla de fases, $Mo\ bcc/fcc$, es en general más bajo que en el caso de los molibdenos más cristalinos ($Mo\ bcc_{200}$ y $Mo\ bcc_{110}$). Este resultado concuerda con lo obtenido mediante la selenización de las películas aisladas de molibdeno. De nuevo la muestra preparada sobre el $Mo\ bcc_{110}$ ha sufrido una elevada degradación. En este caso, el menor espesor de la capa del metal, de $1\mu m$, podría influir en la degradación producida. Sin embargo, usualmente no se observan selenizaciones de la capa del molibdeno de tanta profundidad (del total, $1\mu m$), por lo que se refuerza la idea de que la orientación preferencial del Mo juega un rol importante en su selenización. En numerosos estudios sobre diferentes materiales se da cuenta de la importancia que tiene la orientación de los cristales en cuanto a su reactividad [197–200]. No se ha encontrado ningún estudio que compare la reactividad a la selenización del $Mo\ bcc$ en sus diferentes orientaciones, y menos comparándolo con la fase fcc, mucho menos frecuente. Lo que se extrae de los resultados aquí representados es que la estructura bcc reacciona en mayor medida con el selenio. De acuerdo con lo dicho en la sección dedicada al estudio del molibdeno, la selenización, o simplemente el calentamiento del molibdeno menos cristalino, conlleva una ordenación de los cristales que permite identificar las dos fases (bcc y fcc). Es posible que

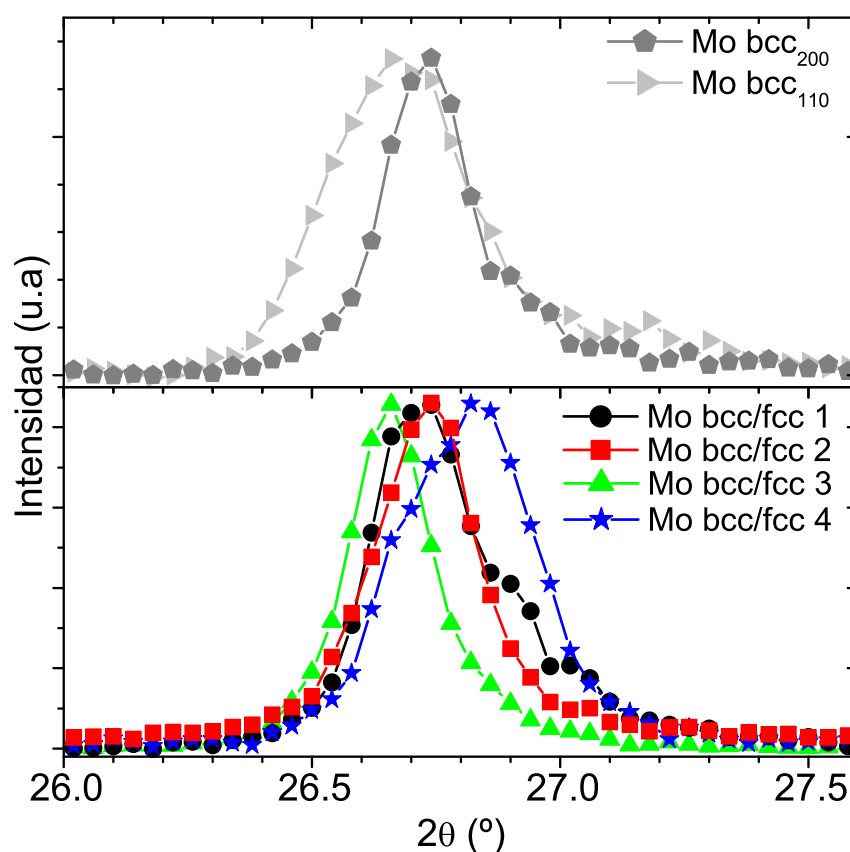


Figura 5.5: Detalle del pico (112) de la estructura calcopirita tipo CIS normalizado para las muestras absorbentes preparadas sobre *Mo bcc* (en el gráfico superior) y sobre *Mo bcc/fcc* (en el gráfico inferior).

la energía que se consume en este proceso delimite de algún modo la reactividad de la capa. Aun así, centrándonos en las muestras de CIAS preparadas sobre los sustratos *Mo bcc/fcc* (difractogramas coloreados en la Figura 5.4) observamos que aparecen diferencias también en el grado de selenización de la capa absorbente. Por un lado encontramos las muestras preparadas sobre las capas *Mo bcc/fcc 1* y *Mo bcc/fcc 2*, que exhiben un comportamiento muy similar entre ellas en lo que a la selenización del molibdeno se refiere. Por otro lado tenemos en los extremos las que hemos denotado como *Mo bcc/fcc 3* y *Mo bcc/fcc 4*, con prácticamente ausencia de $MoSe_2$ en esta última. De nuevo en relación con los efectos de selenización del molibdeno bajo diferentes condiciones cristalinas de éste, también se puede concluir de esta imagen que las condiciones del sustrato modifican el proceso de selenización de la capa absorbente.

Para analizar el grado de reacción del Al de cara a la formación del CIAS, en la Figura 5.5 se muestra en detalle el pico (112) de las muestras comentadas anteriormente. En el

gráfico superior están representadas las muestras preparadas sobre los dos molibdenos bcc más cristalinos, y que, como se ha visto, cuentan con un mayor grado de selenización del molibdeno. En el gráfico inferior se muestran los picos correspondientes a los absorbentes preparados sobre los distintos molibdenos mezcla de fases. Analizando lo que ocurre sobre el molibdeno con estructura bcc (gráfico superior) se ve que el pico (112) correspondiente a la muestra preparada sobre *Mo bcc₂₀₀* está más desplazado hacia mayores ángulos que en la muestra preparada sobre el *Mo bcc₁₁₀*, y además exhibe una menor cristalinidad calculada a partir de la anchura del pico. El pico correspondiente al absorbente preparado sobre la chapa de molibdeno (*Mo bcc₂₀₀*) se relaciona con un valor de $x=0.15$ de acuerdo con la ley de Vegard. Aparece además un hombro en una posición de aproximadamente 26.9° , pico que puede también intuirse en la otra muestra, indicando por tanto la formación de un CIAS de mayor x , pero con muy baja cristalinidad.

Analizando los absorbentes preparados sobre las capas de molibdeno mezcla de fases (*Mo bcc/fcc*) se aprecian diferencias entre sus respectivos difractogramas. De nuevo los absorbentes preparados sobre *Mo bcc/fcc 1* y *Mo bcc/fcc 2* muestran un comportamiento muy similar, con una posición de pico correspondiente, de acuerdo a la ley de Vegard, a una proporción atómica entre metales de $x=0.15$, más baja de lo esperado de acuerdo a la proporción de Al evaporada. La muestra preparada sobre *Mo bcc/fcc 3* exhibe un pico mucho más cristalino pero más cercano a la posición del pico correspondiente al CIS, lo que indica que la incorporación del Al en la matriz del CIS ha sido muy limitada. Por último el absorbente obtenido sobre *Mo bcc/fcc 4* es el que exhibe un mayor desplazamiento de su pico principal hacia ángulos mayores, aunque también un ensanchamiento del pico que da cuenta de una baja cristalinidad o bien mezcla de fases que contribuyen conjuntamente en la reflexión. Aplicando de nuevo la ley de Vegard se obtiene de la posición de este último pico que la incorporación del aluminio equivale a un $x=0.25$, realmente cercano al evaporado, por lo que en este caso se ha conseguido la formación de CIAS de manera homogénea. Si se compara este gráfico con la Figura 5.4 es fácil apreciar que la tendencia observada respecto a la presencia de *MoSe₂* concuerda con la observada respecto al desplazamiento del pico (112) de la calcopirita. Se tiene por tanto que el absorbente preparado sobre la capa metálica de molibdeno más selenizada ha incorporado menos aluminio de manera efectiva en la red calcopirita, mientras que la capa de molibdeno menos selenizada ha permitido una mayor incorporación del aluminio para la formación del CIAS. De esto se puede concluir que la selenización de la capa metálica que actúa en este caso como sustrato sobre el que se crece el absorbente afecta notablemente a la formación del cuaternario.

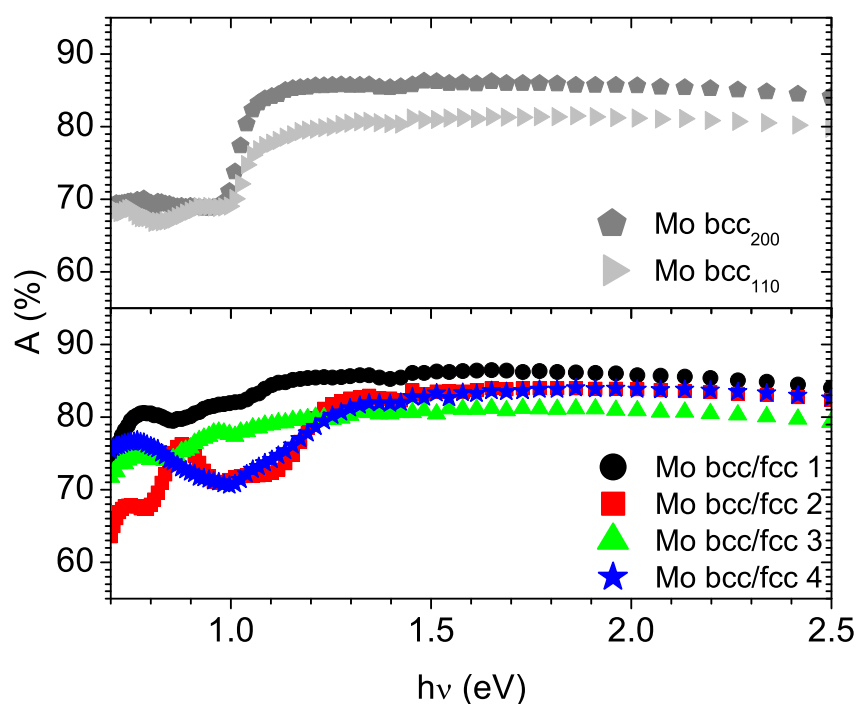


Figura 5.6: Espectros de absorbancia para las muestras absorbentes preparadas sobre *Mo bcc* (en el gráfico superior) y sobre *Mo bcc/fcc* (en el gráfico inferior).

5.2.2. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de estas muestras han sido también analizadas por medio de sus espectros de reflexión. Teniendo en cuenta que en todos los casos la presencia de Mo hace que el espectro de transmisión sea del 0%, se ha calculado la absorbancia de estas películas (ecuación 2.4), y los espectros resultantes han sido representados en función de la energía de los fotones incidentes en la Figura 5.6. Esta representación da idea de la situación del borde de absorción del compuesto. En el caso de las muestras preparadas sobre *Mo bcc₂₀₀* y *Mo bcc₁₁₀*, se observa un borde claro situado en una energía de 1.0 eV que corresponde al CIS. Según esto la muestra preparada sobre *Mo bcc₂₀₀* absorbe más la radiación incidente, aunque la degradación de la muestra preparada sobre *Mo bcc₁₁₀* no permite hacer una comparación justa de ambas muestras. En el caso de las películas preparadas sobre las capas de molibdeno *Mo bcc/fcc* se puede apreciar un desplazamiento del borde, mayor en los absorbentes preparados sobre *Mo bcc/fcc 2* y *Mo bcc/fcc 4*. En los otros dos casos aumenta la absorción a bajas energías y es más complicado observar un claro borde de absorción.

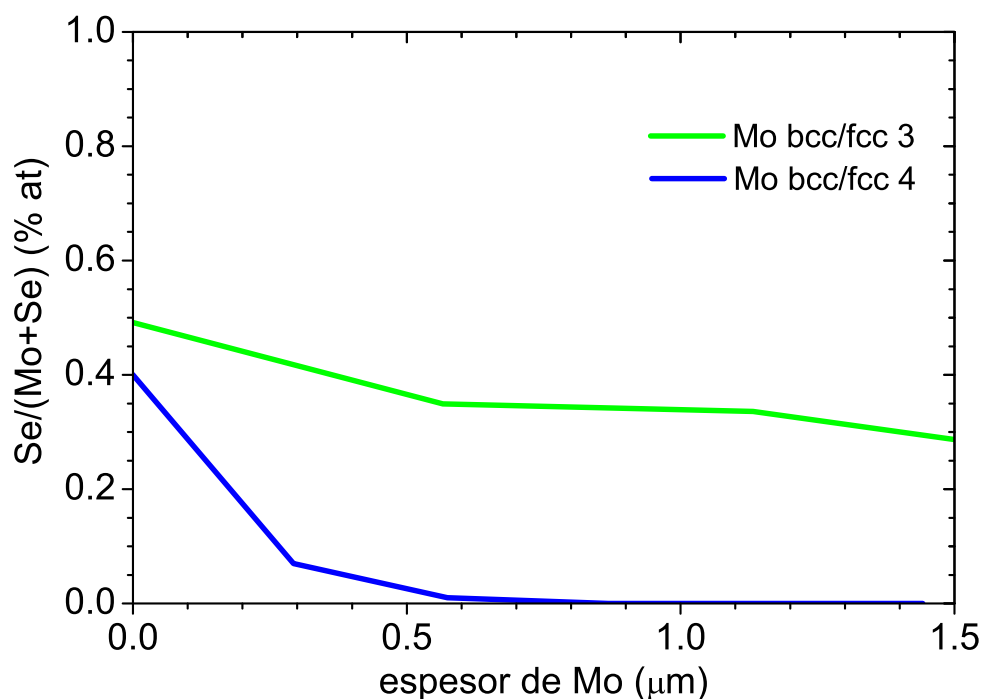


Figura 5.7: Perfil de composición de la proporción atómica $\text{Se}/(\text{Se}+\text{Mo})$ a través de la capa de Mo desde la intercara absorbente/Mo hasta la intercara Mo/SLG para las muestras de CIAS preparadas sobre *Mo bcc/fcc 3* y sobre *Mo bcc/fcc 4*.

5.2.3. Composición y morfología

Los casos más extremos analizados han sido los de las muestras preparadas sobre *Mo bcc/fcc 3* y *Mo bcc/fcc 4* que, de acuerdo a los resultados observados por medio de difracción de rayos X, han resultado ser las muestras con mayor y menor selenización del molibdeno respectivamente. Para contrastar esta información se han realizado análisis de EDX a través de la sección transversal de las muestras, haciendo hincapié especialmente en la zona del molibdeno. Los resultados obtenidos para las películas consideradas (CIAS sobre *Mo bcc/fcc 3* y sobre *Mo bcc/fcc 4*) se observan en la Figura 5.7, donde se representa la proporción de Se encontrada respecto al Mo en función de la profundidad en la capa de Mo desde la intercara absorbente/Mo hasta la intercara Mo/SLG. Lo que se aprecia en este gráfico es que mientras en el *Mo bcc/fcc 3* la proporción $\text{Se}/(\text{Mo}+\text{Se})$ se mantiene prácticamente constante en la capa (decreciendo ligeramente desde el máximo encontrado en la superficie), *Mo bcc/fcc 4* presenta un brusco descenso de esta proporción, que se hace cero a partir de aproximadamente una profundidad de $0.5 \mu\text{m}$. Esto corrobora los resultados obtenidos anteriormente, dado que indican una mayor presencia de MoSe_2 en *Mo bcc/fcc 3* que en *Mo bcc/fcc 4*.

Las micrografías tomadas con SEM desde la parte superior de las muestras de CIAS analizadas en este capítulo se observan en las Figuras 5.8 y 5.9, correspondientes a x1k y x10k aumentos respectivamente. Con el primer grupo de imágenes se trata de dar una visión global de la morfología de la muestra, en la que se profundiza al incrementar los aumentos de toma de imagen. Nótese que por problemas técnicos la Figura 5.8f ha sido tomada a x2k aumentos, lo cual no representa un problema de cara a la comparación de las imágenes siempre que se tenga en cuenta. Mediante el análisis general de estas muestras, extraído de la Figura 5.8, se observan disimilitudes principalmente entre las dos primeras y el resto de películas, coincidiendo con las diferencias analizadas en anteriores secciones y que se observan en más detalle en las imágenes de la Figura 5.9: la lámina absorbente preparada sobre *Mo bcc*₂₀₀ muestra por un lado una gran aglomeración de los granos que impide de hecho distinguirlos. Además se aprecian ciertas zonas resquebrajadas, lo que se atribuye a un aumento de las tensiones sobre este sustrato de chapa. La capa absorbente obtenida sobre *Mo bcc*₁₁₀ exhibe por otro lado variedad respecto a los tamaños de grano, con zonas de grandes agregados y otras con presencia de pequeños granos, lo que se relaciona con la coexistencia de fases de CIS y CIAS en esta capa. Para manifestar la pérdida de integridad observada en las muestras preparadas sobre este molibdeno se ha incluido la Figura 5.8g, tomada con SEM a x130 aumentos. Se observa como esta zona, que aún ha permanecido adherida al vidrio, presenta una gran cantidad de grietas. Analizando la morfología de los absorbentes preparados sobre los *Mo bcc/fcc* se aprecian semejanzas en las correspondientes a *Mo bcc/fcc 1* y *Mo bcc/fcc 2*, con una estructura compacta, con granos definidos y similitud respecto a su distribución de tamaños y formas. La capa preparada sobre *Mo bcc/fcc 3* tiene tamaños más heterogéneos entremezclados. Por último la lámina absorbente obtenida sobre *Mo bcc/fcc 4*, que ha presentado en difracción la mejor aleación, se caracteriza por sus grandes agregados y estructura compacta.

La rugosidad media (\bar{R}_a) de estas películas de CIAS sobre Mo toma valores comprendidos entre 40 y 80 nm.

5.3. Discusión

En este capítulo se ha analizado cómo afecta a la formación del cuaternario CIAS su preparación sobre distintos sustratos de molibdeno. Por un lado se ha utilizado una chapa comercial que muestra una clara orientación (200) en la estructura *Mo bcc*, que no ha resultado satisfactoria para la preparación del absorbente debido a que no permite alcanzar las características estructurales, ópticas y morfológicas óptimas. Por otro lado se han

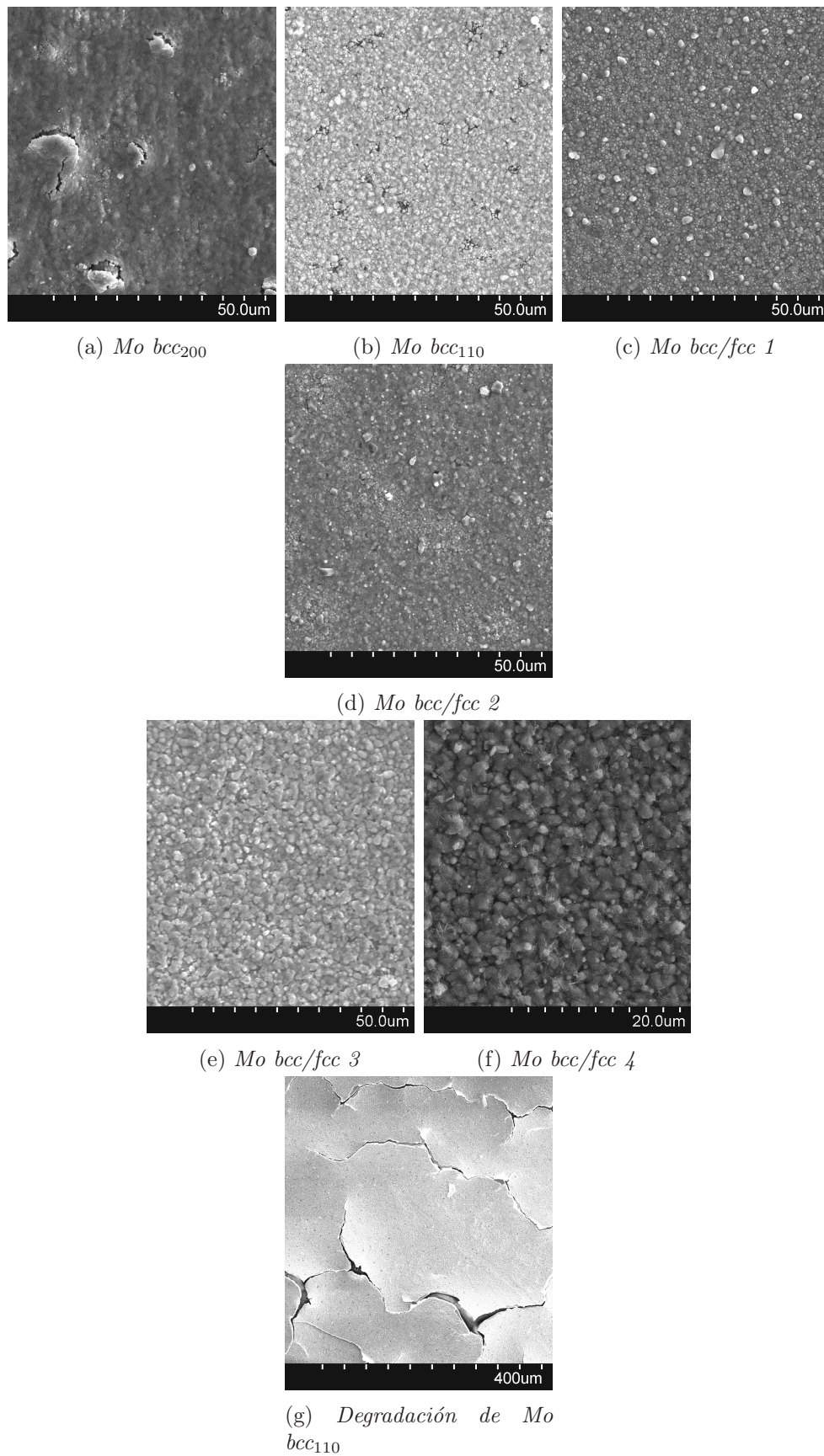


Figura 5.8: Imágenes frontales SEM de las muestras de CIAS preparadas sobre los sustratos indicados, realizadas a x1k aumentos, salvo en los casos (f) x2k y (g) x130 aumentos.

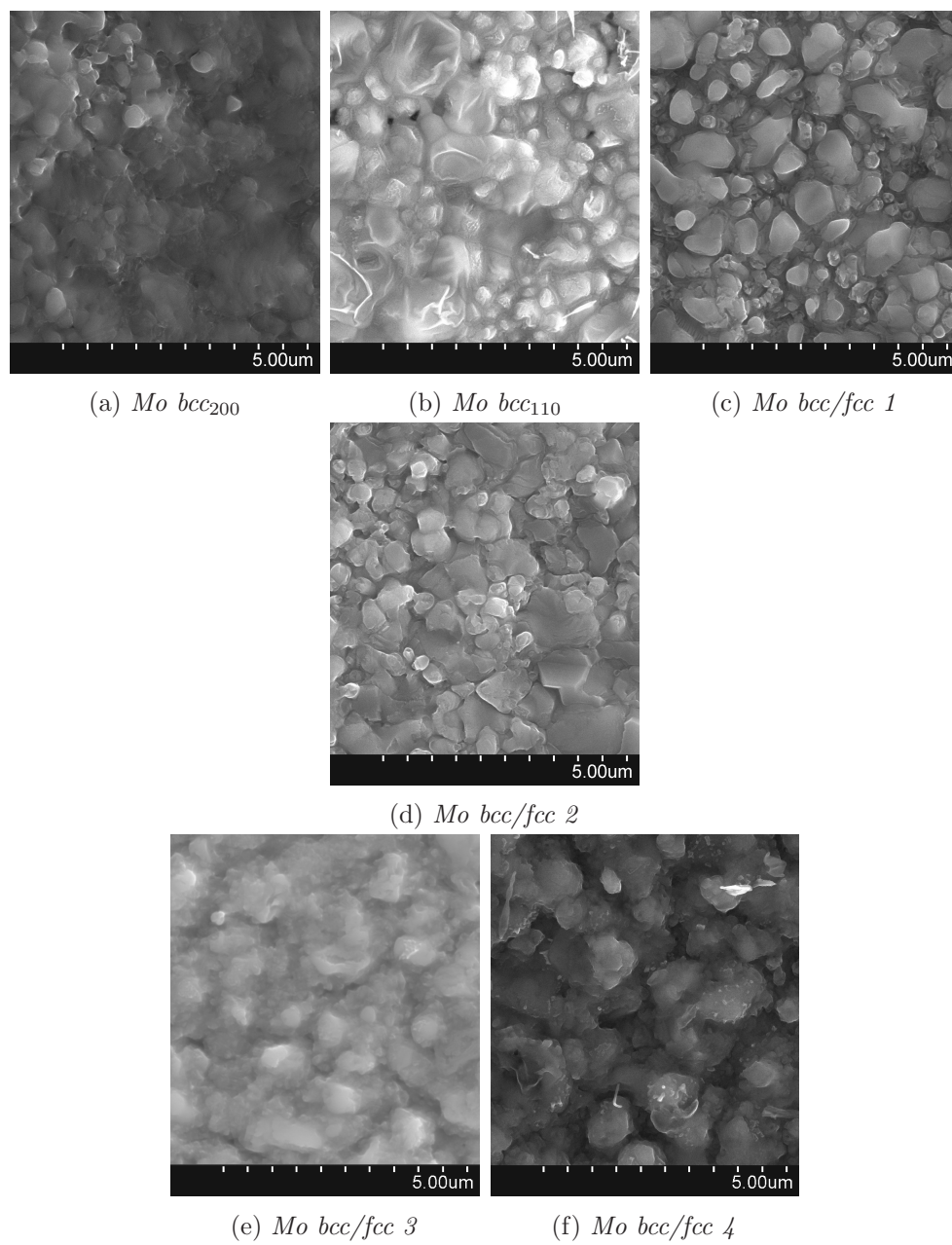


Figura 5.9: Imágenes frontales SEM de las muestras de CIAS preparadas sobre los sustratos indicados, realizadas a x10k aumentos.

utilizado películas de molibdeno de pequeño espesor y elevado grado de cristalinidad, con estructura bcc y orientación preferencial (110), que han presentado una elevada degradación durante la selenización, lo cual impide su uso como contactos traseros en la formación de células solares. Por último se han utilizado películas de molibdeno preparadas bajo distintas condiciones de pulverización catódica, las cuales han exhibido una mezcla de estructuras bcc y fcc, con muy baja cristalinidad. Del análisis de las películas absorbentes preparadas sobre estos sustratos se extrae que hay una incorporación gradual del aluminio en la red cristalina del absorbente, que aumenta conforme disminuye el grado de selenización del molibdeno. Las diferencias o similitudes de estas muestras se han observado de manera análoga para las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.

Los resultados recogidos en este capítulo indican que tanto la estructura cristalina como la orientación preferencial del molibdeno influyen de manera notable en la formación del CIAS debido a la penetración del calcógeno en el Mo o a la selenización del mismo. En las ocasiones en las que por las condiciones de preparación del Mo éste es menos afin o más impermeable al Se, la capa de CIAS crece sin demasiada dificultad. Esto sería un caso similar a lo que ocurre cuando la preparación del CIAS se produce sobre un sustrato inerte como el vidrio. En cambio cuando el Mo compite por el selenio presente en la muestra, se dificulta la incorporación del Al en la red cristalina del CIS.

Capítulo 6

Interacciones entre el contacto metálico posterior y el absorbente

Como se ha visto en el capítulo anterior, el empleo de molibdeno como contacto posterior para la fabricación de células solares, y a su vez como sustrato sobre el que crecer el compuesto cuaternario CIAS, entraña una serie de dificultades en la preparación del absorbente asociadas a las características del metal. Principalmente se ha encontrado una notable influencia de la estructura cristalina y orientación preferencial de los cristales de Mo sobre el grado de penetración del Se en dicho metal. Y esto a su vez parece afectar en gran medida a la incorporación del Al en la red calcopirita. Es por tanto importante profundizar en el estudio de las interacciones que tienen lugar en la intercara absorbente/Mo durante la etapa de selenización de los precursores del absorbente, cuestión que no ha sido abordada hasta ahora pero que se manifiesta crucial en este tipo de procesos de preparación.

En el capítulo anterior se ha establecido que la estructura cristalina afecta a la reactividad del Mo. Además se ha visto que la configuración de las capas precursoras en la muestra no supone una barrera efectiva a la reacción del Mo con el calcógeno, altamente reactivo a las temperaturas alcanzadas y que difunde con facilidad por el material absorbente. Lo que se propone a continuación es incorporar otra lámina metálica próxima al Mo con la intención de limitar la penetración del Se en el contacto dorsal durante el proceso de formación del absorbente.

Para estudiar las reacciones que tienen lugar en la intercara absorbente/Mo se ha seleccionado el molibdeno del capítulo anterior que más selenización presentaba (*Mo bcc/fcc 3*), y se han depositado unas finas capas de Al y Ga (denominadas *intercapas*, $Al_{intercapa}$ y $Ga_{intercapa}$, en el texto) entre el Mo y los apilamientos de precursores metálicos destinados a la formación del CIAS, cuyos efectos se analizarán a lo largo del presente capítulo. La

elección de estos elementos y su disposición en el material está apoyada en los trabajos de Marsillac *et al.* [9] y Perng *et al.* [201]. En estos estudios se llegaron a resultados satisfactorios mediante la incorporación de una fina capa de Ga en el absorbente o de Al en el contacto metálico respectivamente.

Tratando de profundizar en la influencia del Mo así como de las *intercapas* metálicas evaporadas en la formación del compuesto en estudio, se han preparado muestras de CIAS sobre SLG desnudo y recubierto con $1.5\mu\text{m}$ de Mo, con y sin *intercapas*. Además se han preparado también muestras de CIS en las mismas condiciones proporcionando de esta forma un sistema de referencia de cara a las posibles variaciones que puedan aparecer en las muestras de CIAS. La relación de muestras en análisis se encuentra detallada en la Tabla 6.1. Todas ellas han sido selenizadas a una temperatura final de 540°C , de acuerdo al proceso especificado en los capítulos anteriores. Nótese que la muestra aquí denominada como *Mo/CIAS* coincide con la muestra del CIAS preparado sobre la película *Mo bcc/fcc 3* estudiada en el capítulo anterior.

Sustrato	<i>Intercapa</i>	Muestra	$t_{prec}(\mu\text{m})$	$t_{selen}(\mu\text{m})$	x_{calc}^{interc}	x_{calc}^{total}
SLG y SLG/Mo	—	sust/CIS	0.32	0.8	—	—
	—	sust/CIAS	0.38	0.9	—	0.3
	Al	sust/Al/CIS	0.34	0.8	0.1	0.1
	Al	sust/Al/CIAS	0.39	1.0	0.1	0.3
	Ga	sust/Ga/CIAS	0.39	1.0	0.1	0.3

Tabla 6.1: Condiciones base de evaporación y selenización de las muestras estudiadas en este capítulo. Se especifican los sustratos y el tipo de *intercapa*, el espesor de la lámina precursora ($t_{prec}(\mu\text{m})$), el espesor de la lámina selenizada ($t_{selen}(\mu\text{m})$), la proporción atómica calculada de Al o Ga procedente de la *intercapa* (x_{calc}^{interc}) y la proporción atómica total de la muestra (x_{calc}^{total}).

6.1. Propiedades estructurales

La estructura cristalina de las muestras de CIS y CIAS selenizadas sobre ambos sustratos, vidrio desnudo y cubierto con Mo, ha sido analizada mediante difracción de rayos X. En la Figura 6.1 se muestran los patrones de XRD para las muestras de CIS y CIAS preparadas sobre el vidrio desnudo (parte superior) y sobre el vidrio recubierto por

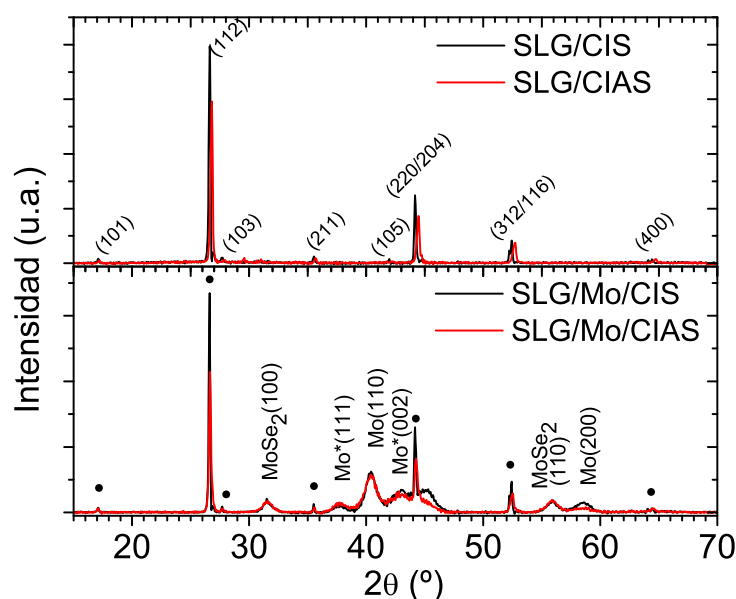


Figura 6.1: Diagramas de difracción de las muestras de CIS y CIAS preparados directamente sobre los sustratos de SLG (gráfico superior) y SLG/Mo (gráfico inferior). Los puntos del gráfico inferior identifican los picos de la estructura calcopirita indicados en la parte superior.

Mo (parte inferior). En todos los espectros representados se observan los picos principales (112), (220)/(204), (312)/(116) y (400) junto con los picos más pequeños (101), (103) y (211) (en las muestras sobre vidrio desnudo se observa además el pico (105), pico que no se aprecia en las preparadas sobre Mo debido a su solapamiento con las correspondientes fases de este elemento). La existencia de todos estos picos, sumada a la posición de éstos, permiten afirmar que el compuesto que se ha formado en las muestras es de tipo CIS con estructura calcopirita [165]. Los patrones de difracción de las muestras crecidas sobre la película de Mo (gráfico inferior) muestran además, de acuerdo a lo detectado en el capítulo anterior, fases cristalinas relacionadas con este elemento: se distinguen los picos (110) y (200) de Mo con estructura bcc [194], así como los picos (111) y (002) correspondientes a la estructura metaestable fcc [195]. A pesar de la escasa presencia de esta fase fcc en la bibliografía referente al Mo, previamente se ha discutido (capítulo 5) la relevancia que ésta tiene en las películas de Mo preparadas en nuestro laboratorio. Se ha observado que esta estructura ya aparece en las láminas de Mo recién preparadas, y el recocido que conlleva la selenización del absorbente favorece su recrystalización. La estructura fcc se indica en los gráficos con asterisco. En la figura se detectan también las reflexiones (100) y (110) correspondientes al $MoSe_2$ [196], lo que indica que el Mo ha reaccionado químicamente. La ausencia de reflexiones (00n) correspondientes al $MoSe_2$ sugiere que el eje c del $MoSe_2$

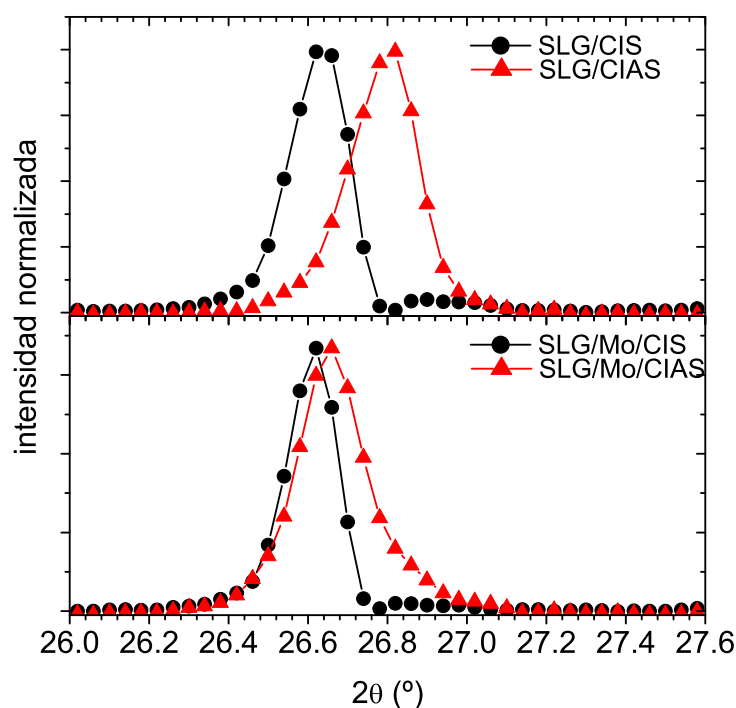


Figura 6.2: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras de CIS y CIAS preparadas sobre los sustratos de SLG (gráfico superior) y SLG/Mo (gráfico inferior).

presente en las muestras es paralelo a la superficie del Mo, lo que favorece una buena adhesión entre el absorbente y el Mo [202]. Todos los espectros representados en esta gráfica muestran la formación de una estructura calcopirita. Sin embargo, el estudio de los desplazamientos de los respectivos picos desvela notables diferencias. Si se analiza lo que ocurre en el entorno del pico principal para estas muestras (Figura 6.2), se observa que el sustrato tiene gran influencia sobre la formación del CIAS. Mediante el análisis de los espectros representados en la parte superior (sobre vidrio desnudo) e inferior (sobre Mo) de la figura se aprecia que el pico principal del CIS (en negro) permanece en la misma posición para las muestras preparadas sobre ambos sustratos, aunque sobre Mo el pico es ligeramente más estrecho. Sin embargo, mediante el análisis de los espectros de CIAS (en rojo) se observa que la posición del pico principal no es la misma. Mientras que sobre el vidrio desnudo el pico principal experimenta un notable desplazamiento hacia ángulos mayores, lo que indica una incorporación del Al correspondiente a $x=0.2$, en la estructura calcopirita, de acuerdo a la ley de Vegard, el pico (112) de la muestra evaporada sobre SLG/Mo permanece en la misma posición angular que la correspondiente al CIS. Este pico, correspondiente a la película crecida sobre Mo, exhibe además una asimetría que indica la presencia de fases con incorporación del Al. Esta deficiente incorporación del Al

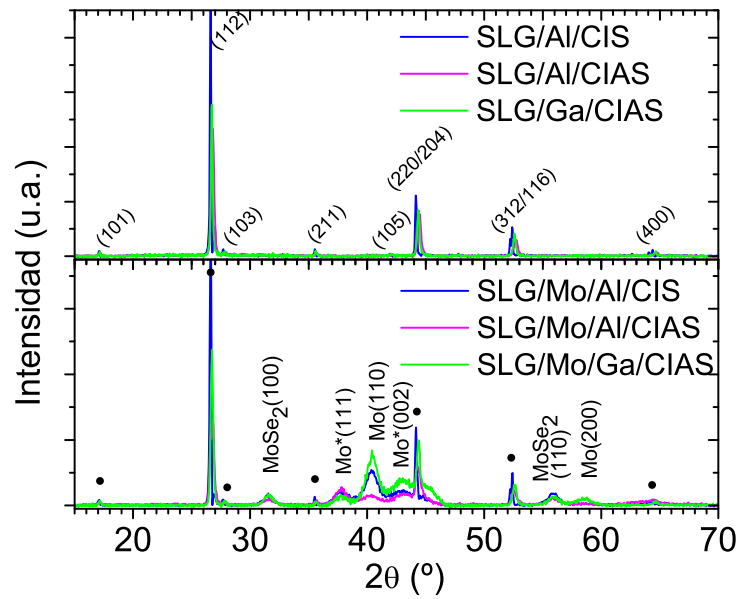


Figura 6.3: Diagramas de difracción de las muestras de CIS y CIAS preparadas con *intercapas* de Al y Ga sobre los sustratos de SLG (gráfico superior) y SLG/Mo (gráfico inferior). Los puntos del gráfico inferior identifican los picos de la estructura calcopirita indicados en la parte superior.

en las películas de CIAS evaporadas sobre Mo está relacionada con una modificación del proceso de selenización del absorbente, estando este cambio fomentado por la selenización de la lámina de Mo, de acuerdo con lo extraído en el capítulo 5.

Con el objetivo de solventar este problema se evaporaron finas capas de Al y Ga entre el Mo y los apilamientos de precursores metálicos destinados a la formación del absorbente. El espesor elegido para estas *intercapas*, de $\approx 10\text{nm}$, es cinco veces menor que el de la película de Al evaporada para formar CIAS, de manera que su contribución a las muestras sólo representa una proporción atómica de $x=0.1$ (tanto para el Ga como para el Al). Para analizar mejor el efecto de la *intercapa* sobre el resultado final, la misma $Al_{intercapa}$ se evaporó también sobre el vidrio desnudo. Los patrones de XRD de estas nuevas muestras se encuentran representados en la Figura 6.3 de forma análoga a los espectros de la Figura 6.1. Se observa en esta nueva figura que los espectros completos de las muestras preparadas sobre SLG/Mo permiten apreciar ciertas variaciones en lo que se refiere a la fase bcc del Mo: la intensidad del pico Mo (110) disminuye con la presencia de las *intercapas* metálicas respecto a las muestras SLG/Mo/CI(A)S (Figura 6.1), especialmente con la de Al. Además, en concordancia con esto, en el espectro de CIAS con $Al_{intercapa}$ el pico Mo (200) desaparece. Este hecho indica que la presencia de $Ga_{intercapa}$ y en mayor medida de $Al_{intercapa}$ afectan al proceso de recristalización-selenización del Mo. Nótese que en el

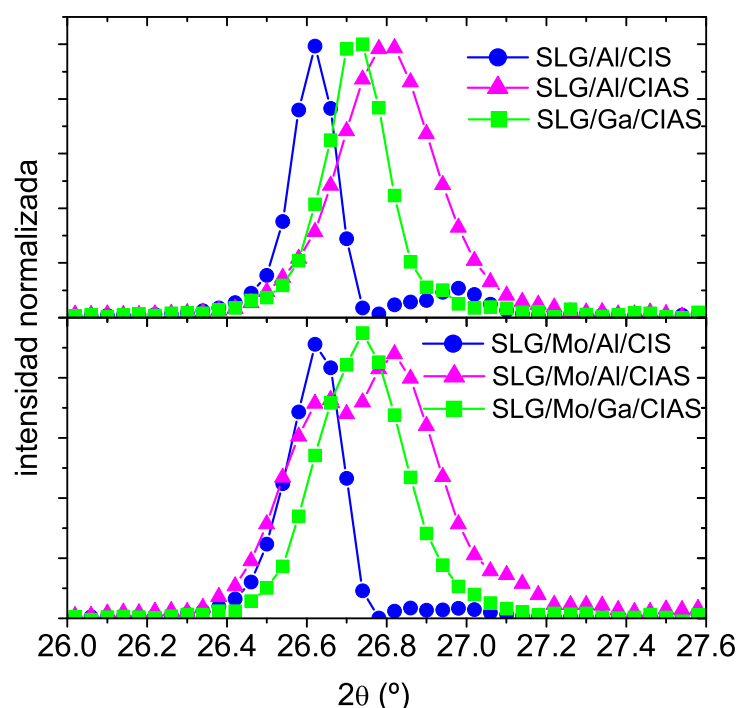


Figura 6.4: Detalle del pico (112) normalizado para las muestras de CIS y CIAS preparadas con *intercapas* de Al y Ga sobre los sustratos de SLG (gráfico superior) y SLG/Mo (gráfico inferior).

capítulo 5 también se ha encontrado relación entre las reacciones de selenización y la estructura cristalina predominante del Mo, en donde se observó que la muestra de CIAS con una mejor incorporación de Al había sido crecida sobre un Mo con escasa presencia de estructura bcc.

El detalle de los picos (112) de estas muestras, representado en la Figura 6.4, revela además notables diferencias en su estructura calcopirita. Analizando en primer lugar los espectros correspondientes a las muestras de CIS con $Al_{intercapa}$ (en azul), tanto sobre vidrio desnudo como sobre la capa de molibdeno se observa que el pico está localizado en la misma posición angular que el detectado para las muestras sin *intercapa* de la Figura 6.2. No obstante se distingue un pequeño pico situado a ángulos mayores en la muestra evaporada sobre SLG con la $Al_{intercapa}$. Esto sugiere que sobre el vidrio desnudo los átomos pertenecientes a la $Al_{intercapa}$ han sido incorporados en una cierta extensión a la red cristalina del CIS. Debido a la baja proporción atómica de Al en la muestra posiblemente esta incorporación sólo se haya producido en algunas capas atómicas (las más cercanas al sustrato), dando lugar a un pico correspondiente a un CIAS de baja cristalinidad pero con una proporción atómica correspondiente a $x=0.3$, mayor que la esperada para el contenido

total de Al. La muestra de CIS preparada sobre Mo con la $Al_{intercapa}$ no revela sin embargo la existencia de esta fase. Mediante la comparación de los espectros correspondientes a las muestras de CIAS preparadas sobre vidrio desnudo (parte superior de la Figura 6.4), se observa que la presencia de la $Al_{intercapa}$ (curva magenta) no tiene más efecto que el ensanchamiento del pico, permaneciendo la fase CIAS en la misma posición angular que en la muestra sin *intercapas* (parte superior de la Figura 6.2). Sin embargo, la introducción del Ga como *intercapa* (curva verde) sitúa al pico a ángulos menores, lo que indica una situación cristalina más próxima a la del CIS. Analizando el comportamiento de las muestras de CIAS con *intercapas* sobre Mo (parte inferior de la Figura 6.4), se observa que la posición del pico para la muestra con $Ga_{intercapa}$ es la misma que para la muestra preparada sobre SLG, aunque con una mayor anchura. Sin embargo, la adición de la $Al_{intercapa}$ consigue la existencia de dos picos bien diferenciados que corresponden con una fase de CIS junto con una de CIAS correspondiente a una proporción de Al de $x=0.2$, lo que apunta a una más completa incorporación del Al en la red cristalina del CIS con respecto a la muestra análoga sin *intercapas* depositada sobre el contacto posterior (parte inferior de la Figura 6.2) .

Por tanto, la adición de una intercapa de Al y/o Ga entre el absorbente y el sustrato metálico promueve una mejor reacción para alcanzar la formación del CIAS. Este efecto parece estar relacionado con cambios durante el proceso de selenización como ya se observaba en el capítulo anterior.

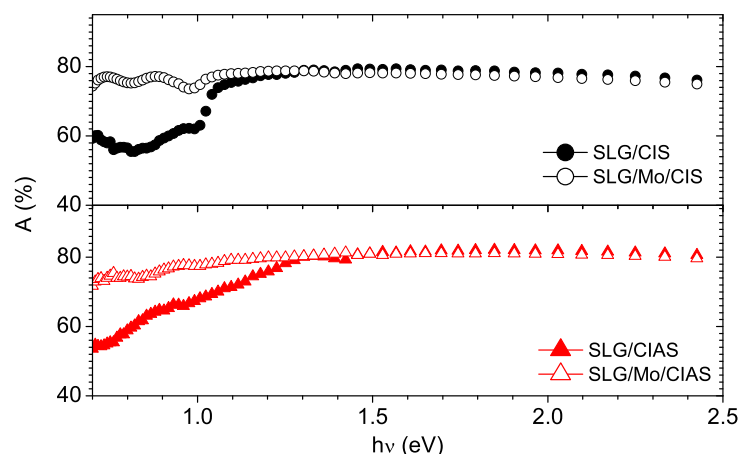


Figura 6.5: Espectros de absorbancia de las muestras CIS y CIAS preparadas directamente sobre SLG y sobre SLG/Mo.

6.2. Propiedades ópticas y eléctricas

Con el objetivo de confirmar los resultados estructurales, las muestras han sido sometidas a caracterización óptica. Mediante los espectros de transmisión y reflexión de las muestras crecidas sobre ambos sustratos se ha calculado la absorbancia de acuerdo a la ecuación 2.4, teniendo en cuenta que sobre Mo el espectro de transmisión es en todos los casos del 0 %. Este parámetro, representado en función de la energía de los fotones incidentes como se expone en las Figuras 6.5 y 6.6 para las muestras sin y con *intercapas* respectivamente, proporciona una manera sencilla de conocer dónde se encuentra el borde de absorción de los respectivos compuestos. Se observa en las curvas obtenidas un gran acuerdo con los resultados proporcionados por XRD. Si se analizan en primer lugar las curvas de absorbancia de las muestras preparadas sin *intercapas* (Figura 6.5) se aprecia por un lado que el borde de absorción se mantiene en las láminas de CIS a una energía de 1.0 eV sobre ambos sustratos. Por otro lado, se distingue cómo dicho borde se desplaza hasta una energía de aproximadamente 1.2 eV en la muestra de CIAS preparada sobre vidrio desnudo. Sin embargo sobre Mo resulta muy complicado distinguir la posición del borde, debido al incremento de la absorción a bajas energías que se relaciona con la presencia de Al no incorporado en la red calcopirita, como se ha extraído del análisis estructural. El posterior análisis de las muestras preparadas con *intercapas* (Figura 6.6) revela por una parte que el borde de absorción de las muestras *SLG/Al/CIS* y *SLG/Mo/Al/CIS* se encuentran situados en la misma energía que el de la lámina preparada sin *intercapas*, como cabía esperar de acuerdo a los resultados de XRD. No obstante, la absorción que se produce en las muestras a energías menores que la del gap es mayor que la de la película

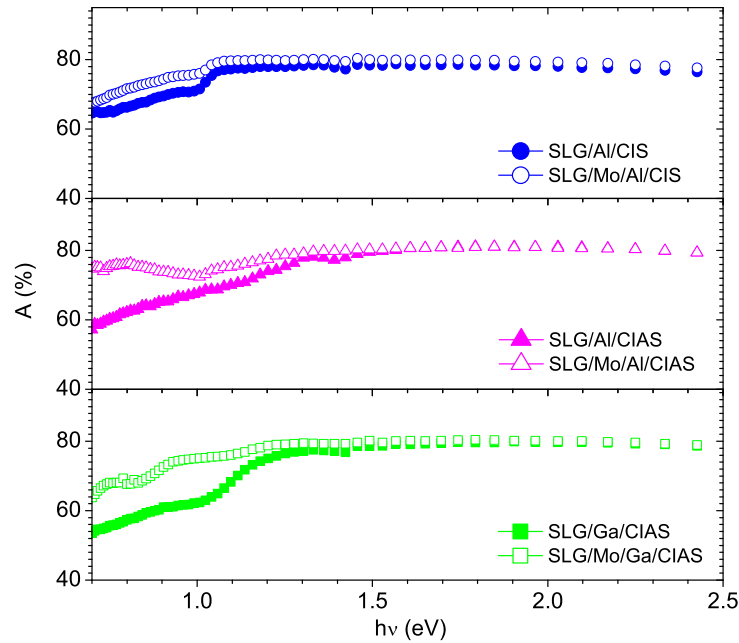


Figura 6.6: Espectros de absorbancia de las muestras CIS y CIAS preparadas con *intercapas* de Al y Ga sobre SLG y sobre SLG/Mo.

SLG/CIS, seguramente relacionado con el Al introducido en la zona posterior. Por otra parte, analizando las curvas de muestras de CIAS crecidas sobre las dos *intercapas*, se aprecian diferencias entre ellas que concuerdan con los resultados estructurales obtenidos: mientras que la curva de *SLG/Al/CIAS* resulta prácticamente idéntica a la correspondiente sin *intercapa*, con borde a 1.2 eV, la curva de la muestra *SLG/Ga/CIAS* presenta el borde situado a una energía de aproximadamente 1.1 eV, lo que indica una menor incorporación del Ga o Al, de acuerdo con los resultados de XRD. De las muestras análogas a estas últimas preparadas sobre Mo, *SLG/Mo/Al/CIAS* y *SLG/Mo/Ga/CIAS*, se percibe la misma posición de los bordes, aunque éstos son más suaves que los de las muestras sin Mo. Se aprecia que las muestras preparadas sobre el contacto metálico revelan una mayor absorbancia por debajo de la energía del gap que las crecidas directamente sobre SLG. Esto está también relacionado con el hecho de que la curva de transmisión es del 0% para el Mo en todo el rango de energías analizadas, lo que eleva la absorbancia respecto a las muestras sobre vidrio desnudo que en ese rango de energías sí presentan transmisión óptica.

Las medidas eléctricas (I - V) representadas en la Figura 6.7 han sido realizadas a temperatura ambiente para las láminas delgadas de CIS y CIAS crecidas sobre Mo, con y sin las *intercapas*. Se observa que las muestras de CIS presentan un contacto óhmico en la intercara Mo/CIS, comportamiento directamente relacionado con la presencia de la capa

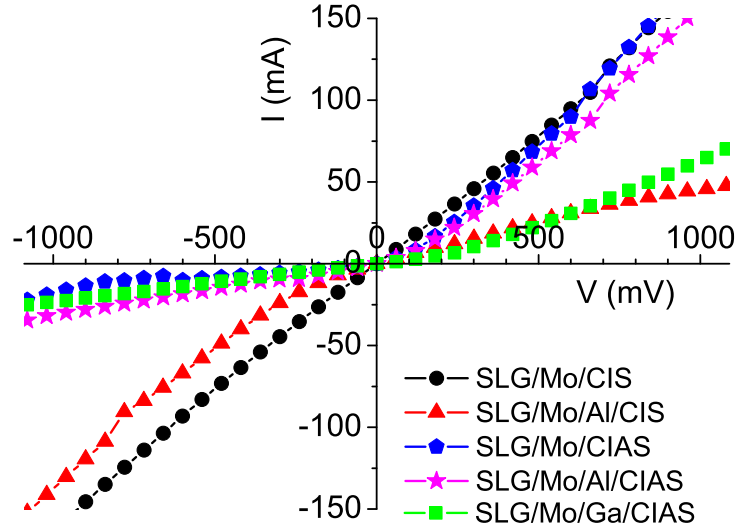


Figura 6.7: Curvas I-V de las películas de CIS y CIAS crecidas sobre Mo con y sin *intercapas*.

de $MoSe_2$ puesto que se ha demostrado que la presencia de esta capa en la intercara de Mo/CIGS disminuye la resistencia de contacto [35]. Sin embargo, de acuerdo con los datos representados en la figura, la adición de Al y/o Ga lleva a un comportamiento rectificante con cierto incremento de la resistencia de contacto, no deseable en este tipo de dispositivos. Debido a que las funciones trabajo del Al y Ga son menores que la del Mo [203], la presencia de estos elementos fuera de la red cristalina del CIS hace que la unión entre ambas fases sea más rectificante. El hecho de que en la muestra de CIS con la $Al_{intercapa}$ el máximo del contenido de este elemento esté próximo a la intercara Mo/absorbente, mientras que en las muestras de CIAS este contenido esté más distribuido a lo largo de la lámina del absorbente podría explicar los sentidos opuestos de los contactos rectificantes que se observan en la figura. De acuerdo con esto se distingue además que la película de CIAS preparada sobre la $Ga_{intercapa}$ muestra un comportamiento similar al de la preparada sobre la $Al_{intercapa}$, lo que indica de nuevo que el comportamiento viene dado principalmente por la capa más gruesa de Al, que en ambos casos se encuentra a lo largo de la muestra. No obstante, la intercapa utilizada introduce variaciones que se traducen en una mayor resistencia en el caso de la adición de Ga. El valor de la resistividad de contacto deducida de esta gráfica para la muestra CIS, teniendo en cuenta que el área de contacto es de 0.04 cm^2 , es de $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este valor es del mismo orden que el obtenido en otros trabajos y se encuentra dentro de lo exigido para el contacto de una célula solar [42, 204].

6.3. Composición y morfología

Con el fin de observar la interacción entre las distintas capas y sustratos presentes en las muestras crecidas sobre Mo se han tomado imágenes SEM de la sección transversal de éstas, tal y como se ilustra en la Figura 6.8. En estas imágenes se puede ver un comportamiento similar para todas las muestras en estudio, con capas bien diferenciadas. Cabe destacar que en todas ellas se aprecia una zona más clara situada en la intercara entre el absorbente y el Mo. Debido a la estructura columnar que presenta, como se observa en detalle en la Figura 6.8f, así como a los resultados extraídos de las secciones anteriores, es fácil deducir que en esta región es donde se encuentra el $MoSe_2$. Se ha realizado además un análisis de composición de estas muestras crecidas sobre Mo a lo largo de la sección transversal de éstas, dentro del Mo tal y como se ilustra en el esquema de la Figura 6.8e. En el gráfico de composición (Figura 6.9) se puede observar la evolución de la proporción atómica $Se/(Mo+Se)$ en función de la profundidad en donde los datos han sido tomados desde la intercara absorbente/Mo hasta la intercara Mo/SLG. Se advierte en la figura diferencias destacadas entre las muestras depositadas sobre las *intercapas* de Al y Ga y las muestras

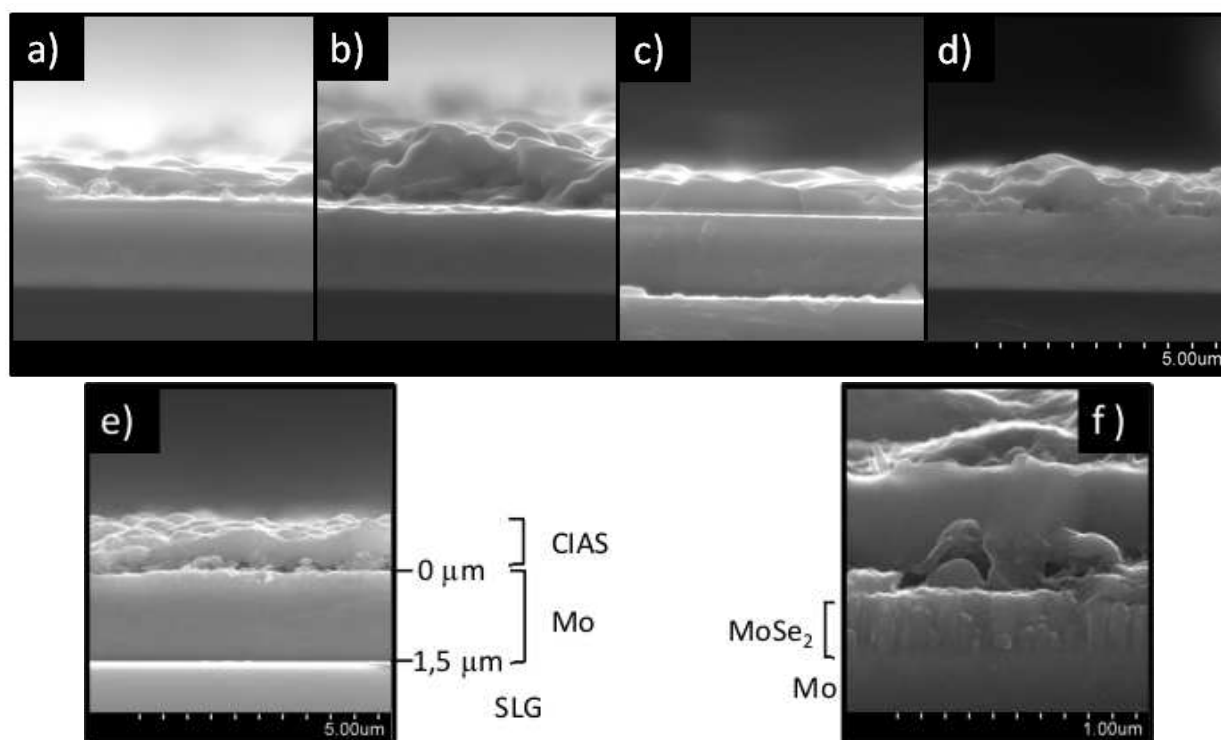


Figura 6.8: Imágenes SEM de la sección transversal de las muestras (a) $SLG/Mo/CIS$, (b) $SLG/Mo/CIAS$, (c) $SLG/Mo/Al/CIS$, (d) $SLG/Mo/Al/CIAS$, (e) $SLG/Mo/Ga/CIAS$ y (f) detalle ampliado de $SLG/Mo/Ga/CIAS$, donde se indican las diferentes capas.

que han sido depositadas directamente sobre los sustratos. Por un lado se aprecia que todas las muestras presentan la misma proporción atómica en la intercara absorbente/Mo, relacionada con la capa de $MoSe_2$ [35] identificada con XRD y advertida en las imágenes de SEM transversales (Figura 6.8). Por otro lado, se aprecia que a medida que los datos son tomados en puntos situados a mayor profundidad en la capa de Mo, las proporciones atómicas entre ambos elementos decrecen hacia el 0% ante la presencia de las *intercapas* de Al y Ga. La ausencia de éstas hace que la proporción de Se se mantenga no nula en profundidad. Debido a la relación que se ha establecido entre la proporción atómica y la presencia de la fase $MoSe_2$ se podría pensar que el Mo se encuentra selenizado a lo largo de toda la capa en estos casos. No obstante, debido a la similar intensidad de los picos correspondientes al Mo y $MoSe_2$ detectados en los espectros de XRD de todas las muestras, además de la información obtenida de las imágenes SEM de corte transversal, esta proporción no necesariamente indica un ensanchamiento de la capa de $MoSe_2$ [33], dado que los elementos no han reaccionado completamente. Lo que se ha comprobado es que las *intercapas* de Al y Ga reducen la penetración del Se dentro de la capa de Mo.

Se ha estudiado la morfología superficial de las películas crecidas sin y con *intercapas* por medio de imágenes SEM frontales como las que se recogen en la Figura 6.10. En

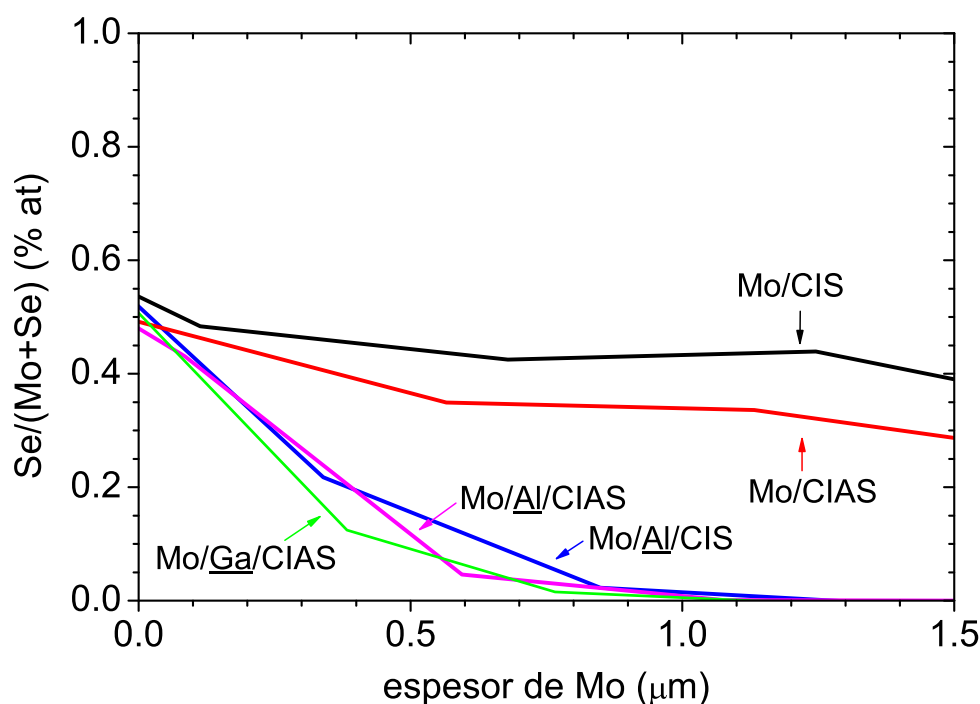


Figura 6.9: Perfil de composición de la proporción atómica $Se/(Se+Mo)$ a través de la capa de Mo desde la intercara absorbente/Mo hasta la intercara Mo/SLG.

las láminas de CIS y CIAS preparadas directamente sobre los sustratos se aprecia que el material sobre el que se ha preparado el compuesto no modifica su morfología, en todos los casos homogénea en superficie. Sin embargo, sí se observan diferencias al comparar las muestras de CIS y CIAS en acuerdo con lo obtenido en capítulos anteriores: aunque todas presentan conglomerados irregulares, se observa un mayor tamaño medio de grano para el CIS. De las imágenes correspondientes a las muestras preparadas con *intercapas* se deduce que tanto $Al_{intercapa}$ como $Ga_{intercapa}$ generan cierto desorden durante el crecimiento, que conlleva una disminución del tamaño de los granos en superficie.

6.4. Discusión

Los resultados discutidos previamente apuntan al hecho de que la formación del CIAS depende en gran forma del sustrato en el que se crece el compuesto. La información obtenida de los análisis estructurales refleja que mientras que el CIS no se ve alterado en su crecimiento sobre Mo, la presencia de esta capa dificulta la formación de fases cristalinas de CIAS. Las diferencias detectadas en los absorbentes residen en el hecho de que la actividad química del Se es distinta sobre ambos sustratos (SLG y Mo), y dado que la formación del CIAS tiene lugar vía seleniuros metálicos, esto implica diferencias en la formación del cuaternario. El uso de un sustrato inerte como el SLG lleva al crecimiento del absorbente CIAS de acuerdo al proceso de selenización descrito en el capítulo 4. Sin embargo, el uso de Mo como sustrato para el crecimiento modifica esta ruta de formación, dado que el Se existente en la muestra es capaz de reaccionar y mezclarse fácilmente también con este elemento. El consumo de Se por parte del Mo en la formación del $MoSe_2$ ha sido detectado desde temperaturas inferiores a 400 °C. Su formación se completa alrededor de 470 °C [33, 34]. Por esta razón la reacción entre el Mo y el Se es termodinámicamente más favorable que la que se produce entre el Al y el Se, lo que complica la selenización del Al debido a la menor disponibilidad de Se remanente en la capa. De los resultados obtenidos de los análisis estructurales, así como de los de composición en profundidad, se obtiene que la *intercapa* de Al en Mo favorece la formación del CIAS: dada la tendencia que tiene el Al a difundirse hacia el fondo de la lámina, es fácil suponer que la *intercapa* de Al permanece próxima a la intercara absorbente/Mo, y se ha mostrado capaz de limitar la penetración del Se en el Mo como evidencian los perfiles de composición obtenidos. Se deduce por tanto que al introducir la intercara existe una competición entre los procesos de selenización del Al y el Mo, lo que complica la propagación del Se dentro del Mo y deja más Se disponible en la capa absorbente para la formación de CIAS. Además este proceso

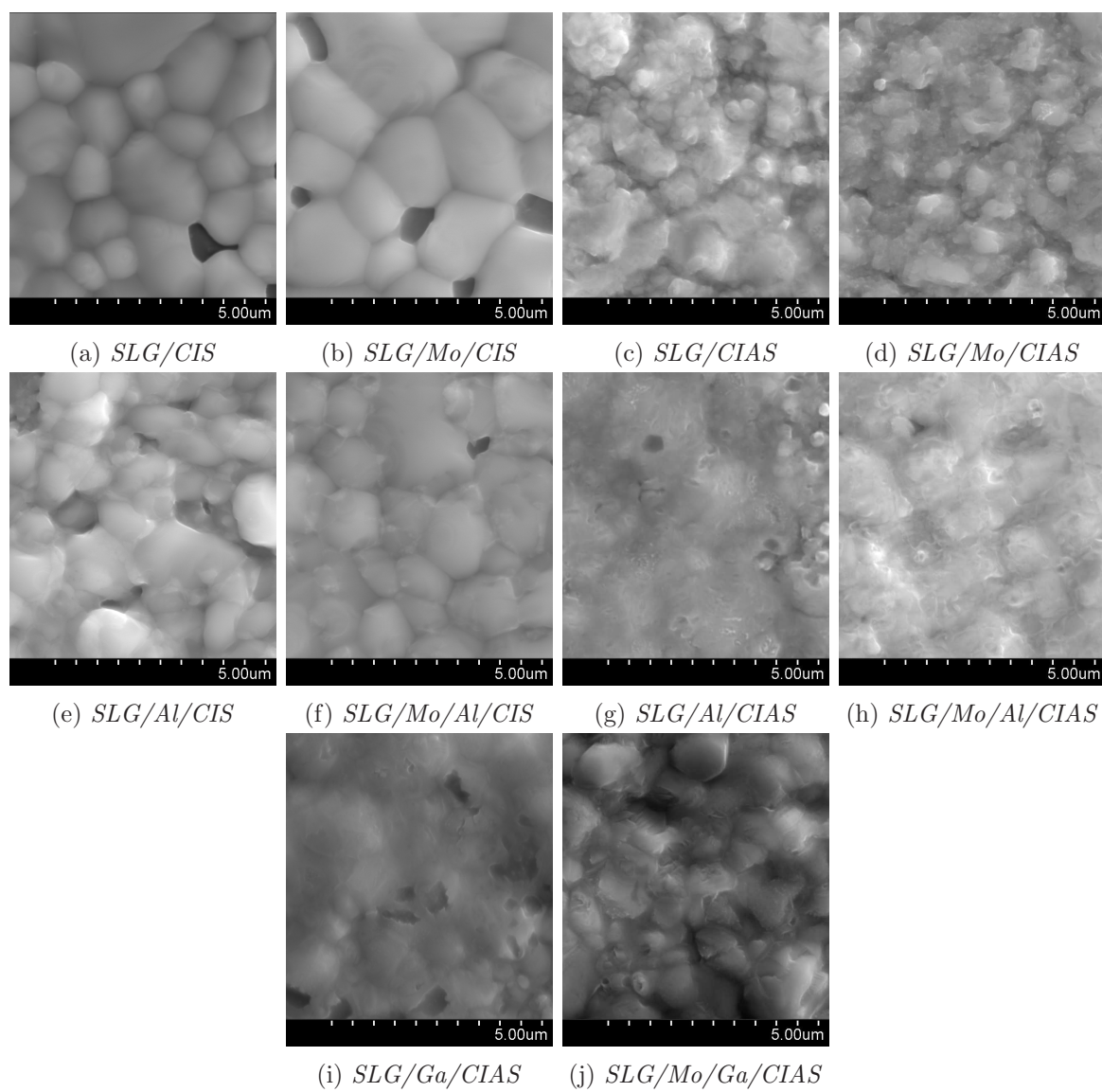


Figura 6.10: Imágenes frontales SEM de las muestras indicadas

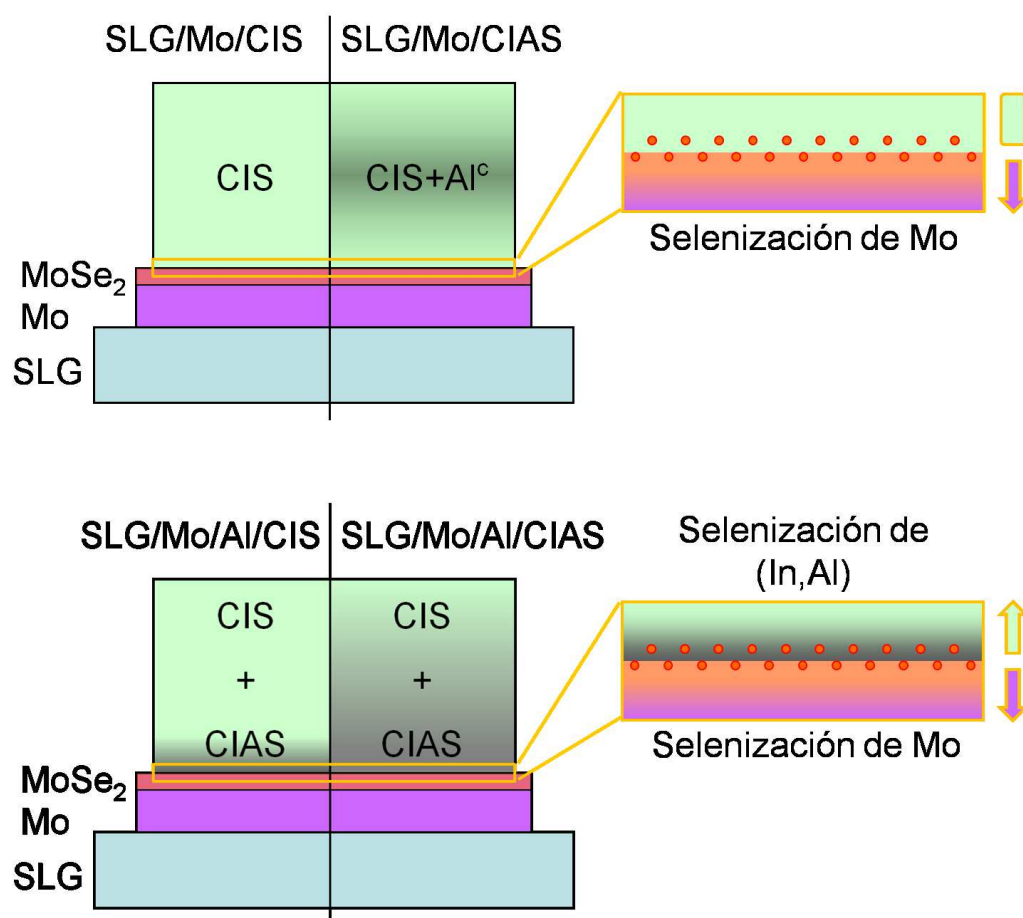


Figura 6.11: Modelo esquemático en el que se visualizan los escenarios finales de los diferentes absorbentes preparados sobre Mo.

limita pero no bloquea la formación del $MoSe_2$, siendo éste beneficioso para un contacto de baja resistencia en el dispositivo. Sin embargo el comportamiento de las muestras de CIAS con intercapa de Ga dista de parecerse a las que cuentan únicamente con Al. Siguiendo el razonamiento anteriormente explicado se extrae que en las muestras con $Ga_{intercapa}$ lo que ocurre es que el compuesto más favorecido es el CIGS. La temperatura de inicio de formación del CIGS se ha detectado en torno a 350°C [33, 107], e incluso a temperaturas inferiores para compuestos con bajo contenido en Ga. Esto sugiere que lo que ocurre sobre ambos sustratos (SLG y SLG/Mo) es que la competición del CIAS se produce frente al CIGS, compuesto termodinámicamente más favorable incluso que la formación del $MoSe_2$. Por esto el pico observado para las muestras con Ga se encuentra en la misma posición tanto sobre vidrio desnudo como sobre Mo, dado que el bajo contenido de Ga se ha incorporado en la formación de CIGS, sin afectarle la existencia o no del Mo. Por esta razón, la evaporación de la $Ga_{intercapa}$ no resulta ser una buena solución para la formación del CIAS. Los resultados obtenidos se ilustran esquemáticamente en la Figura 6.11.

Apéndices

Apéndice A

Heterouniones

Durante el transcurso de este trabajo se ha buscado la optimización de la capa absorbente de CIAS, aislada o bien interaccionando con sustratos de molibdeno. Aunque aún quedan muchos aspectos por mejorar en este tipo de compuestos, se han determinado numerosas cuestiones que han llevado a mejoras sustanciales en el entendimiento y funcionamiento de este calcogenuro. Queda sin embargo demostrar que este nuevo compuesto es efectivamente viable como absorbente dentro de una célula solar, lo cual se analizará en la presente sección.

Para estudiar la aplicabilidad del CIAS como capa activa en células solares, se han preparado capas finas de este compuesto sobre sustratos de Mo crecidos en nuestro laboratorio, con espesores de $\approx 1.2\mu m$, y se ha probado su comportamiento en heterouniones con varias ventanas comúnmente utilizadas en los dispositivos tipo CIS. Las capas de CIAS se han formado a partir de la evaporación de los precursores metálicos con secuencia *In/Cu/In/Al* y proporción atómica $x=0.3$, y posterior horneado en atmósfera rica en Se hasta $540^\circ C$, tal y como se ha detallado en capítulos anteriores. Este proceso ha sido seguido por el ataque químico con cianuro potásico (ver sección 2.1.3) con el fin de eliminar las fases de seleniuros de cobre residuales que dañarían gravemente al dispositivo. Posteriormente se han depositado las capas ventana. Debido a la elevada toxicidad del Cd, en la actualidad se están tratando de encontrar alternativas a la capa ventana más ampliamente utilizada y desarrollada, el *CdS*. La apuesta de nuestro laboratorio en este campo ha sido desde hace tiempo el *In₂S₃*, y más recientemente también el *ZnS*, preparados ambos mediante coevaporación. Capas de 100 nm de estas ventanas han sido preparadas en el CIEMAT sobre las películas absorbentes que se han comparado con las capas de *CdS* desarrolladas en el centro de investigación IREC. Las heterouniones han sido completadas con el depósito de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) como contacto frontal de 800 nm de espesor,

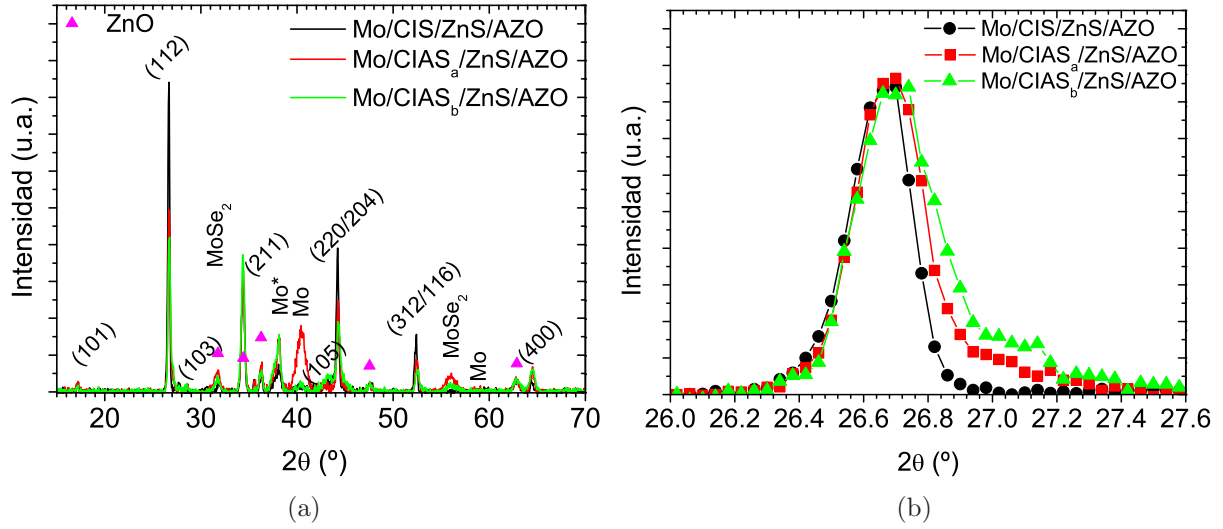


Figura A.1: Diagramas de difracción de las heterouniones con capa ventana de ZnS . En (a) se representa todo el espectro, donde se identifican las fases de ZnO mediante símbolos, las fases de Mo bcc (Mo), Mo fcc (Mo^*) y $MoSe_2$, así como del compuesto calcopirita (hkl). (b) Detalle del pico (112) normalizado.

preparado mediante pulverización catódica a temperatura ambiente.

A.1. Heterouniones con ventana de ZnS

Con el objetivo de probar la viabilidad de las heterouniones preparadas con los dos componentes más novedosos desarrollados en nuestro laboratorio, se han utilizado en primer lugar distintas película de CIAS como capa absorbente y ZnS como capa ventana. Se ha utilizado también absorbente CIS para tomarlo como referencia, y proceder de este modo a una mejor comparación entre muestras.

En la Figura A.1a se incluyen difractogramas representativos de heterouniones integradas por distintos absorbentes crecidos sobre Mo , con ventana de ZnS y contacto transparente (OCT) de AZO. En el gráfico se observan numerosos picos atribuidos al Mo en sus distintas estructuras [194, 195], al ZnO [205] relativo al OCT y al absorbente, indicados estos últimos en la figura por sus componentes (hkl). De los resultados mostrados se extrae que los sucesivos procesos de preparación de las capas consecutivas (ventana y contacto superior) no implican una degradación de la capa absorbente, puesto que en todos los casos los picos correspondientes a dicha estructura se distinguen con claridad.

La vista en detalle del pico principal (112) de la calcopirita se puede observar en la Figura A.1b, donde se encuentran representadas las mismas células que en el gráfico

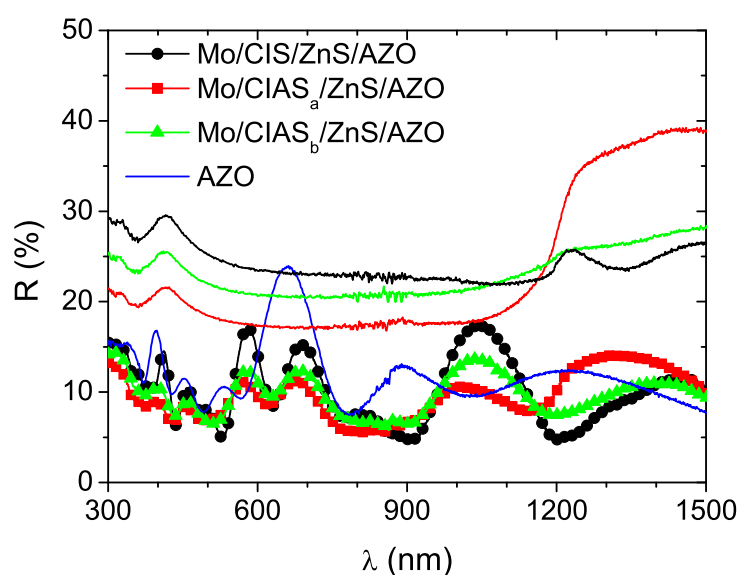


Figura A.2: Espectro de reflexión para los absorbentes CIS y CIAS (líneas), y sus heterouniones correspondientes (símbolos) con ventana de ZnS . El espectro del SLG/AZO se representa por la línea azul.

anterior. Se aprecia en esta figura que los absorbentes CIAS no presentan un marcado desplazamiento de su pico principal respecto al CIS, aunque sí se distinguen hombros a ángulos mayores, indicando la presencia de distintas fases de CIAS, especialmente con el absorbente $CIAS_b$. Como ya se ha comentado previamente en este trabajo, no es necesario descartar *a priori* este tipo de absorbentes no homogéneo, puesto que un gradiente en composición asociado a distintas fases en el material puede implicar mejoras en su funcionamiento.

Además de verificar el correcto estado de los absorbentes a través de las medidas de XRD, resulta también importante analizar el efecto que las capas ventana y OCT tienen sobre el absorbente respecto a sus propiedades ópticas, extrayendo de este modo información sobre el borde de absorción principal y las pérdidas por reflexión del dispositivo. En la Figura A.2 se encuentran representados los datos de reflectancia espectral para las muestras analizadas previamente en los difractogramas. Las curvas en negro, rojo y verde corresponden a los absorbentes (líneas continuas) y a sus correspondientes heterouniones ya finalizadas (líneas con símbolos). La curva correspondiente al electrodo de AZO preparado sobre vidrio se encuentra representada en azul. Se aprecia, de acuerdo a los resultados estructurales, que la muestra $CIAS_b$ tiene una elevada mezcla de fases, que dificulta la detección de un marcado borde de absorción, al contrario que para el absorbente $CIAS_a$, con un borde mucho más acusado que se mantiene en el dispositivo. Respecto a la muestra

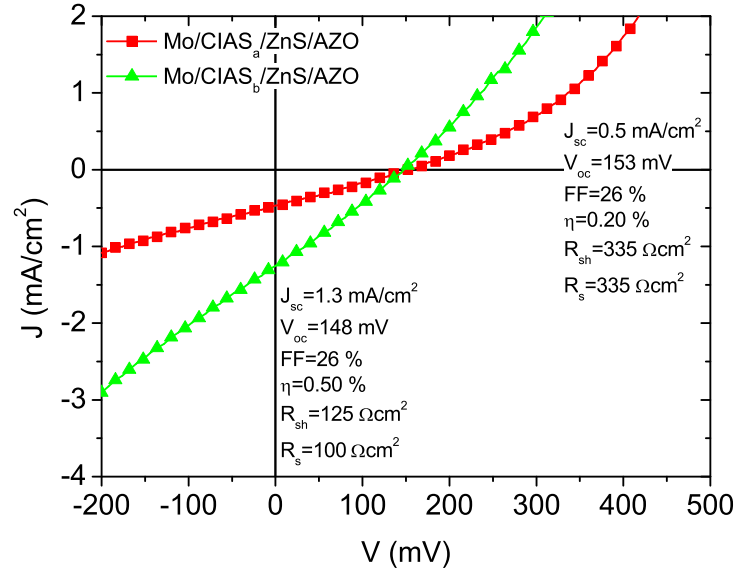


Figura A.3: Curvas I-V de los dispositivos de absorbente CIAS y ventana de ZnS medidas en iluminación.

CIS de referencia, se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más altas tras la formación de la heterounión, lo que se relaciona con la creación de nuevos estados de baja energía como resultado de la interacción CIS- ZnS . Para todos los casos se observa una disminución sustancial en el valor medio de la reflectancia con la utilización de la capa ventana y AZO, en torno al 10 %, y la aparición de interferencias a bajas longitudes de onda con máximos y mínimos localizados en las mismas posiciones para los distintos dispositivos, lo que da cuenta de la homogeneidad en el espesor de las capas superiores transparentes de ZnS y AZO. Los valores de reflexión obtenidos en los dispositivos se encuentran en el mismo rango que los obtenidos para el AZO aislado (curva azul), lo que indica un buen ajuste entre los índices de refracción de las capas adyacentes.

Asimismo se han obtenido las características $I-V$ de las células desarrolladas, primero en oscuridad y posteriormente en iluminación estándar con un simulador solar ORIEL de clase A, que consta de una lámpara de xenon regulada para una intensidad de iluminación $P_{sol} = 100 \text{ mW/cm}^2$ con distribución espectral AM 1. Las curvas en iluminación de las heterouniones de CIAS se muestran en la Figura A.3. Se observa la superposición de la curva $I-V$ típica del diodo con la corriente fotogenerada, que produce un desplazamiento hacia el cuarto cuadrante en el que puede extraerse potencia del dispositivo. Se han incluido en la figura los valores correspondientes para la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el potencial de circuito abierto (V_{oc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia (η) de acuerdo a la ecuación 1.1. La curva $I-V$ se ve también afectada por resistencias en serie y paralelo

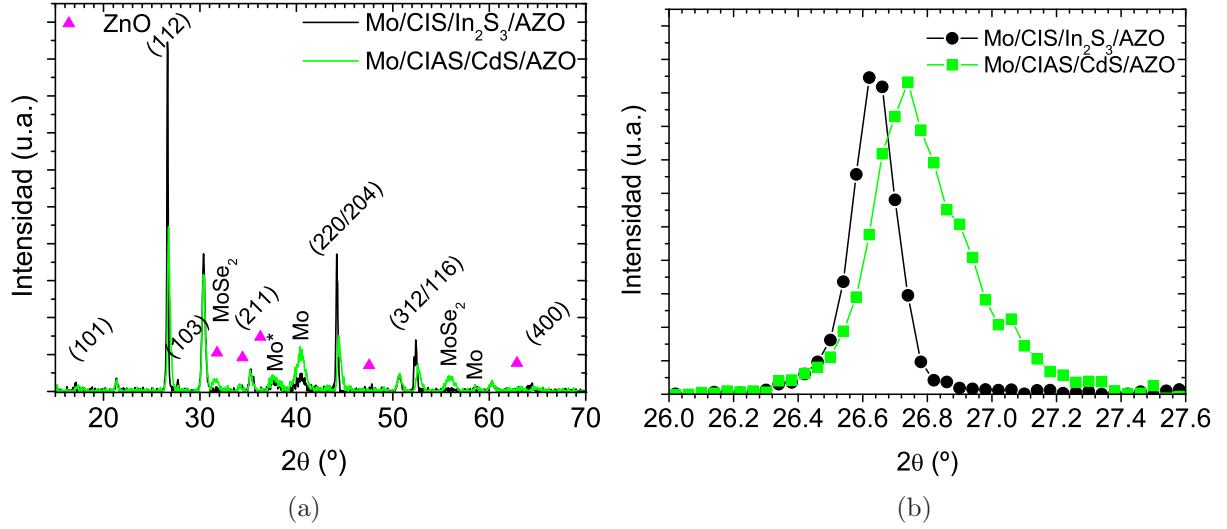


Figura A.4: Diagramas de difracción de las heterouniones con capas ventana de In_2S_3 y CdS . En (a) se representa todo el espectro, donde se identifican las fases de ZnO mediante símbolos, las fases de Mo *bcc* (Mo), Mo *fcc* (Mo^*) y $MoSe_2$, así como del compuesto calcopirita (hkl). (b) Detalle del pico (112) normalizado.

(R_s y R_{sh}) añadidas al diodo principal, que se han estimado de la pendiente obtenida en los puntos de máximo voltaje y máxima fotocorriente (V_{oc} y J_{sc}) respectivamente. Los resultados obtenidos advierten de una unión poco eficiente entre las capas adyacentes CIAS- ZnS , que se relaciona con una alta resistencia serie para ambos dispositivos. Es importante tener en cuenta que el material de mayor resistencia es la capa ventana de ZnS por lo que se ha probado reducir su espesor para mejorar la resistencia serie del sistema pero aún así no se ha conseguido mejorar significativamente la eficiencia de la heterounión.

A.2. Heterouniones con ventanas de In_2S_3 y CdS

Con el propósito de investigar el comportamiento de los absorbentes CIAS con otras capas ventana ampliamente utilizadas en dispositivos tipo CIS, se han aplicado también capas de In_2S_3 preparadas en CIEMAT, y de CdS en IREC. A continuación se exponen los mejores resultados obtenidos con esta configuración.

A través de los espectros de XRD, representados en la Figura A.4a, se observa de nuevo que la preparación de las capas ventana y del OCT no dañan al absorbente, dado que se identifican todos los picos de la estructura calcopirita. Se detectan también los picos correspondientes a las capas de Mo [194, 195] y ZnO [205]. Al observar en detalle el pico (112) del compuesto tipo CIS, en la Figura A.4b, se aprecia que la posición del pico

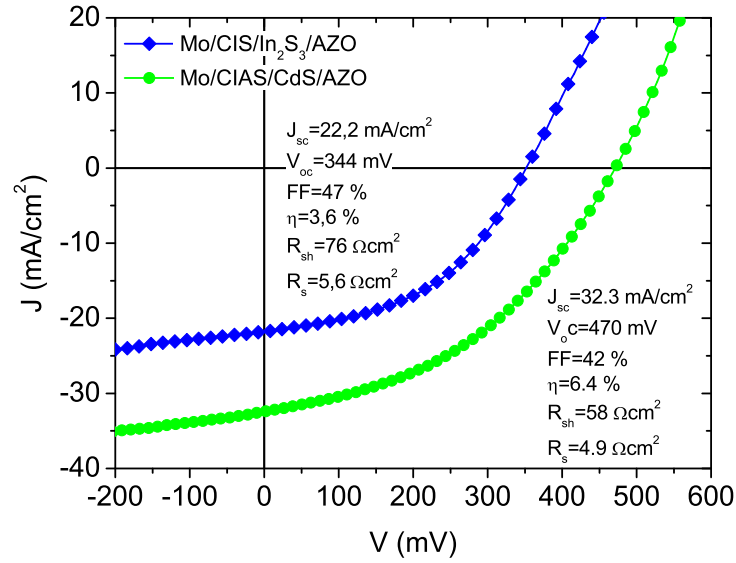


Figura A.5: Curvas características I-V de células con absorbentes CIS y CIAS y ventanas In_2S_3 y CdS respectivamente medidas en iluminación.

correspondiente al absorbente de CIAS se encuentra desplazado respecto al del CIS, con una asimetría que indica la presencia de fases con distinto contenido en Al, pero con una distribución más homogénea que en caso de los absorbentes CIAS de la Figura A.1.

Las medidas de reflectancia, no mostradas aquí, indican un comportamiento análogo al observado previamente, con valores medios alrededor de $R=10\%$ tras depositar el OCT, y sin cambios en la posición del borde de absorción medido antes de formar la heterounión.

A partir de las características $I-V$ en iluminación se determinaron también los parámetros que definen el funcionamiento de la célula: la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el potencial de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de forma (FF), que permiten calcular la eficiencia de conversión fotovoltaica, así como los valores de R_s y R_{sh} incluidos en la Figura A.5. Como se observa en el gráfico, y en los datos especificados en él, la utilización del absorbente CIAS permite, gracias al ensanchamiento de la banda prohibida, un aumento del V_{oc} frente a la heterounión de CIS y un aumento de la eficiencia de conversión, que alcanza el valor $\eta=6,4\%$ para la heterounión CIAS- CdS .

Las medidas de fotocorriente espectral (I_f) de los dispositivos se han realizado en el rango de longitudes de onda entre 300 y 1150 nm, calculándose a partir de esta magnitud la eficiencia cuántica ($QE(\lambda)$) mediante la ecuación 2.16. Para comparar mejor la influencia de las capas ventana y absorbente sobre la respuesta espectral de las células, se han normalizado los valores de eficiencia cuántica obtenidos y se representan juntos en la Figura A.6. La diferencia entre la respuesta espectral normalizada de los dos dispositivos

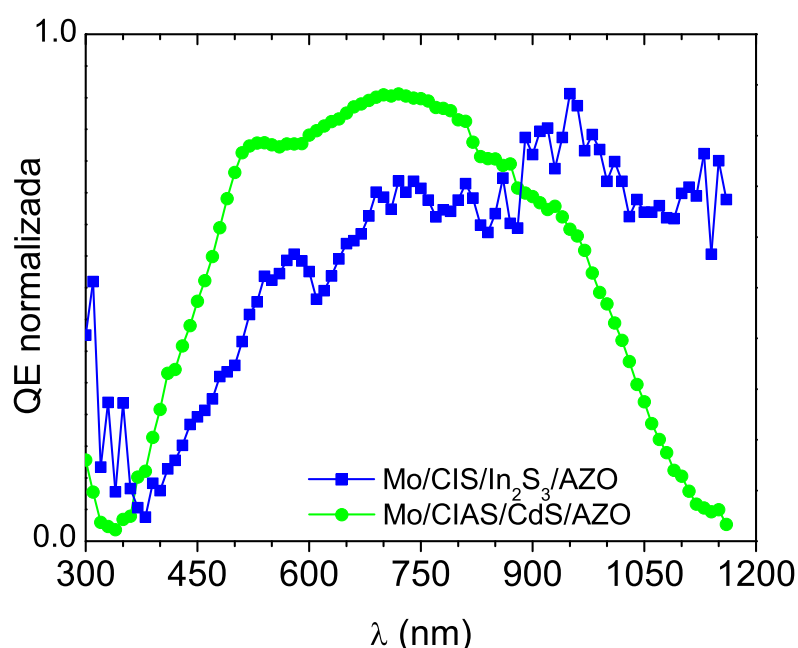


Figura A.6: Curvas de eficiencia cuántica de células con absorbentes CIS y CIAS y ventanas In_2S_3 y CdS respectivamente.

representados es acusada en la zona de bajas longitudes de onda, donde se observa que el dispositivo con CIAS- CdS permite obtener una mayor respuesta para longitudes de onda inferiores a 850 nm. Esto es debido a la suma de dos causas, por un lado la diferencia en las capas ventana utilizadas, siendo la de CdS más transparente, y por otro el cambio en las características del absorbente, confirmandose una mejor eficiencia para el caso del CIAS, de acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura A.5. Las diferencias observadas en la zona de altas longitudes de onda están de acuerdo con los resultados estructurales ya que el desplazamiento en el pico de difracción principal (Figura A.4b) se ve acompañado del aumento de la anchura del gap para el caso del absorbente cuaternario respecto del ternario. De la Figura A.6 se deduce un valor de $E_g=1.10$ eV para el absorbente CIAS que está de acuerdo con el máximo obtenido para las láminas preparadas sobre sustratos de vidrio (Figura 4.19) en condiciones análogas.

En la Figura A.7 se observan las micrografías transversales de las heterouniones de CIS y CIAS analizadas. Se diferencian principalmente en ambos casos las tres capas de mayor espesor: el contacto inferior, de molibdeno, en el que se distingue una fina capa de $MoSe_2$ con estructura columnar en la zona próxima al absorbente; la película de calcopirita, situada en el centro, presenta una estructura compacta con granos marcados, especialmente distinguibles en el absorbente CIS. La capa superior de AZO muestra una buena cobertura

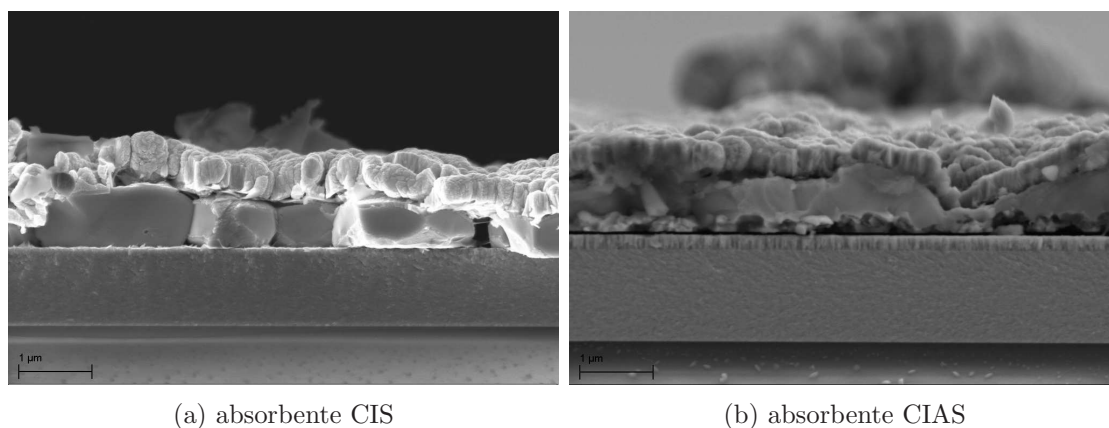


Figura A.7: Imágenes transversales SEM de las heterouniones realizadas a x10k aumentos.

y estructura granular diferenciada.

A.3. Discusión

Los resultados presentados en este apéndice dan idea de la aplicabilidad del material en estudio, CIAS, preparado por el método secuencial en dos etapas, para ser utilizado como absorbente en células solares de lámina delgada. Como se deduce de la información suministrada, existe un gran número de factores que influyen en el funcionamiento de este tipo de dispositivos. Se ha demostrado por un lado la importancia que tiene la calidad de la heterounión formada entre las capas absorbente y ventana. El empleo de una capa ventana en fase experimental (ZnS coevaporado), con mucho trabajo de cara a su optimización aún por realizar, hace que la calidad que se haya podido conseguir en la capa absorbente no repercuta en un correcto funcionamiento del dispositivo. Sin embargo, la implementación de capas ventana más desarrolladas y con mayor conocimiento de su interacción con absorbentes tipo CIS permite obtener células con eficiencias nada despreciables.

Se han conseguido heterouniones CIAS- CdS con eficiencia de conversión superior al 6 %, que demuestran la calidad fotovoltaica de las capas absorbentes CIAS desarrolladas. En base a los resultados obtenidos se considera que este material calcopirita tiene un importante potencial en el campo de las células solares de lámina delgada y que mejoras significativas en la eficiencia de conversión vendrán de un mejor conocimiento de su interacción con el resto de las capas constituyentes.

Apéndice B

Publicaciones y Contribuciones a Congresos

B.1. Publicaciones internacionales

- S. Martín and C. Guillén. *Influence of a thin contact underlayer on the Al incorporation in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ films for photovoltaic applications*. Energy Procedia **44**, 69 (2014).
- S. Martín, G. Zoppi, R. Aninat, I. Forbes and C. Guillén. *Study of the Al-grading effect in the crystallisation of chalcopyrite $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ thin films*. Materials Chemistry and Physics **140**, 236 (2013).
- S. Martín and C. Guillén. *Study of the chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ crystalline growth by selenization of different evaporated precursors ratios*. Journal of Crystal Growth **336**, 82 (2011).
- S. Martín and C. Guillén. *Characterization of chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In},\text{Al})\text{Se}_2$ thin films grown by selenization of evaporated precursors*. Energy Procedia **10**, 182 (2011).

B.2. Contribuciones en congresos internacionales

- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting. Mayo 2013 Estrasburgo, Francia. S.Martín and C.Guillén *Influence of a thin contact underlayer on the Al incorporation in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ films for photovoltaic applications*.

- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting. Mayo 2012 Estrasburgo, Francia. S.Martín and C.Guillén *Thermal stability of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ grown by selenization of evaporated precursors.*
- 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Septiembre 2011 Hamburgo, Alemania. S.Martín and C.Guillén *Effect of the selenization temperature on the properties of Cu(In,Al)Se_2 obtained from sequential evaporation of metallic precursors.*
- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting. Mayo 2011 Niza, Francia. S.Martín and C.Guillén *Characterization of chalcopyrite Cu(In,Al)Se_2 thin films grown by selenization of evaporated precursors.*
- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting. Junio 2010 Estrasburgo, Francia. S.Martín, J. López and C.Guillén *Comparative study of Cu(In,Ga)Se_2 and Cu(In,Al)Se_2 thin films grown by selenization of evaporated precursors on transparent conducting oxides.*

Parte III

Conclusiones/Conclusions

Conclusiones

Se han optimizado los parámetros de evaporación y selenización que han permitido obtener películas de $Cu(In, Al)Se_2$ calcopirita (en el rango $x = 0.0-0.4$ y $\approx 1\mu m$ de espesor) sobre sustratos de vidrio desnudo y también recubierto de Mo, con características adecuadas para su aplicación como absorbente en células solares de lámina delgada. Para ello se han determinado las propiedades del material calcopirita obtenido en función de las principales variables experimentales, que son: la secuencia de las capas metálicas precursoras evaporadas, la temperatura de selenización, la proporción atómica entre los metales y el tipo de Mo utilizado.

Secuencia de los metales precursores

La posición en la que se evapora el Al dentro de la secuencia precursora determina su distribución final en el perfil de profundidad de la lámina selenizada.

- La secuencia $SLG/In/Cu/In/Al$ permite obtener tras la selenización el compuesto CIAS calcopirita con una distribución homogénea de las proporciones atómicas en profundidad, lo que conlleva una disminución de las constantes de red cristalina y un ensanchamiento efectivo de la banda de energía prohibida respecto del $CuInSe_2$
- La secuencia $SLG/In/Cu/Al/In$ resulta tras la selenización en un material calcopirita multifase, con una distribución heterogénea de la composición en profundidad: mayor proporción de Al en la región cercana al sustrato, con granos y cristales más pequeños que los encontrados en la zona superior de composición más próxima al $CuInSe_2$ que domina el comportamiento global.

Temperatura de selenización

La temperatura máxima a la que se lleva el material durante el proceso de selenización determina el grado de reacción entre las distintas fases presentes.

- En el rango $T = 400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ se consigue la formación de CuInSe_2 calcopirita de alta cristalinidad coexistiendo con fases CIAS de alto contenido en Al menos cristalinas. A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce la reacción parcial entre las fases anteriores.
- En el rango $T = 520\text{-}540\text{ }^{\circ}\text{C}$ se consigue completar la reacción de formación del cuaternario, y la obtención de CIAS calcopirita monofase en el caso de una distribución homogénea de los constituyentes. A partir de $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce un cambio en la distribución en profundidad del Cu que impide la formación de un compuesto homogéneo.
- El material calcopirita multifase, consistente en dos o más fases cristalinas con distinto contenido en Al, presenta un comportamiento global dominado por la fase más próxima al CuInSe_2 , esto es la de menor gap.

Proporción atómica de los metales precursores

La proporción de Cu respecto al resto de metales evaporados resulta esencial en el proceso de formación y en la cristalización de la red calcopirita.

- Con proporciones de Cu bajas ($\text{Cu}/\text{In} < 1.2$ y $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Al}) < 0.9$ para $x = 0.2\text{-}0.3$) no se consigue una incorporación efectiva del Al en la red cristalina porque prácticamente todo el Cu se consume en la formación del ternario CuInSe_2 que domina tanto la energía del gap como las constantes de red.
- Con proporciones de Cu altas ($\text{Cu}/\text{In} > 1.5$ y $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Al}) > 1.1$ para $x = 0.2\text{-}0.3$) se favorece la incorporación de Al que resulta en una disminución de las constantes de red, pero también conlleva la permanencia de fases secundarias de CuSe altamente absorbentes que no permiten un ensanchamiento efectivo de la banda de energía prohibida.
- Sólo un ajuste preciso de la proporción de Cu ($1.2 < \text{Cu}/\text{In} < 1.5$), suficiente para mantener un exceso tras la formación de CIS a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pero que se consume al subir la temperatura para la formación de CIAS, permite obtener el compuesto CIAS calcopirita homogéneo con una disminución de la distancia interplanar y un aumento proporcional del gap respecto al CuInSe_2 , habiendo permitido obtener el mayor valor $E_g = 1.49\text{ eV}$ para un $x = 0.4$.
- En las láminas CIS, el tamaño cristalino medio aumenta con el contenido en Cu, alcanzándose un máximo $S = 69\text{ nm}$ para $\text{Cu}/\text{In} = 1.2\text{-}1.5$. En las láminas CIAS, el

tamaño cristalino disminuye conforme aumenta la incorporación de Al en la red calcopirita, obteniéndose un valor mínimo $S=23$ nm para el material homogéneo con $x=0.4$.

Adecuación del sustrato

La introducción del contacto posterior de Mo entre el sustrato de vidrio y los precursores evaporados produce cambios en la selenización del absorbente que dependen de la reactividad y permeabilidad al Se de dicho Mo subyacente.

- Los sustratos de Mo utilizados poseen una mezcla de las estructuras *bcc* y *fcc* en distintas proporciones, y su reactividad durante el proceso de selenización se ha encontrado creciente conforme aumenta la proporción y/o cristalinidad inicial de la fase *bcc*, que favorece la formación de $MoSe_2$. El consumo de Se que se produce en la formación de $MoSe_2$ disminuye su disponibilidad para la incorporación efectiva del Al en la red cristalina calcopirita.
- La adición entre el Mo y el absorbente de una intercapa de Al muy delgada (10 nm) permite reducir la penetración del Se dentro de la capa de Mo y aproximarse a la formación del cuaternario calcopirita obtenida sobre los sustratos de vidrio sin Mo.
- Dicha intercapa de Al limita pero no bloquea la formación de $MoSe_2$ en la región más externa del Mo, lo que favorece la interconexión entre el contacto eléctrico dorsal y el absorbente con una baja resistencia de contacto adecuada para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Aplicación en heterouniones

Mediante la preparación y caracterización de diversas heterouniones se ha demostrado la capacidad del material CIAS desarrollado como absorbente en células solares de lámina delgada con prometedores resultados.

- Las capas absorbentes CIAS han presentado actividad fotovoltaica en heterouniones con diversos semiconductores (ZnS , In_2S_3 y CdS) comúnmente utilizados en los dispositivos tipo CIS.
- Las heterouniones CIAS- CdS han permitido alcanzar los mejores resultados, y la mayor eficiencia de conversión $\eta=6.4\%$ se ha obtenido para $x=0.3$.

- La comparación entre heterouniones desarrolladas sobre absorbentes con y sin Al demuestra que el ensanchamiento efectivo de la banda prohibida en absorbentes CIAS permite aumentar el voltaje de circuito abierto y la eficiencia de conversión con respecto al absorbente $CuInSe_2$.

Conclusions

The adjustment of both evaporation and selenization has allowed to obtain chalcopyrite thin films of $Cu(In, Al)Se_2$ (with $0.0 \leq x \leq 0.4$ and thickness of $\approx 1 \mu m$) onto bared and Mo-coated soda-lime glass substrates with suitable characteristics to be applied as absorber layers in photovoltaic devices. With this aim the properties of the chalcopyrite material were determined in function of the main experimental variables: the precursors stack sequence, the selenization temperature, the metallic atomic ratio and the sort of Mo used.

Precursors stack sequence

The position of the Al layer evaporated in the precursor stack sequence determines its final distribution in the depth profile of the selenized film.

- The sequence $SLG/In/Cu/In/Al$ allows to obtain, after the selenization, chalcopyrite CIAS compound with an homogeneous distribution of the atomic ratios in depth. This implies a decrease of the lattice parameters and an effective widening of the band gap respect to $CuInSe_2$.
- The sequence $SLG/In/Cu/Al/In$ implies the formation of a multiphase chalcopyrite material after selenization, with heterogeneous distribution in the depth composition: the region close to the substrate presents a higher Al ratio, with smaller grains and crystals than those found in the upper zone, which has a composition more similar to $CuInSe_2$ that determines the global performance.

Selenization temperature

The maximum temperature achieved by the material during the selenization process determines the reaction grade among the different phases.

- In the 400-450 °C temperature range the formation of chalcopyrite $CuInSe_2$ with high crystallinity is achieved, coexisting with CIAS phases with high Al content and

lower crystallinity. For temperatures higher than 500 °C the partial reaction among the named phases is detected.

- In the 520-540 °C temperature range the reaction towards quaternary compound formation is completed. When the distribution of the constituents is homogeneous, single phase CIAS is obtained. From 540 °C to higher temperatures there is a change in the distribution of Cu which avoids the formation of homogeneous compound.
- The multiphase chalcopyrite, formed by two or more crystalline phases with different Al content, has global performance dominated by the phase closer to $CuInSe_2$ with lower bandgap energy.

Precursor atomic ratios

The Cu ratio with respect to the other evaporated metals is essential in the formation and crystallization of the chalcopyrite lattice.

- Low Cu ratios ($Cu/In < 1.2$ and $Cu/(In+Al) < 0.9$ for $x=0.2-0.3$) do not allow an effective Al incorporation in the crystal lattice. This is because Cu is practically depleted in the ternary $CuInSe_2$ formation, which dominates both bandgap energy and lattice parameters.
- High Cu ratios ($Cu/In > 1.5$ and $Cu/(In+Al) > 1.1$ for $x=0.2-0.3$) promote the Al incorporation in the lattice. This implies a reduction in lattice parameters, but also the persistence of $CuSe$ secondary phases, with high absorbance that prevents an effective widening of the bandgap energy.
- Only a precise adjustment of the Cu ratio ($1.2 < Cu/In < 1.5$), which should be sufficient to maintain some excess after CIS formation at 400 °C and should be depleted after CIAS formation at higher temperatures, lets to achieve a homogeneous CIAS compound with a decrease in the interplanar spacing and a proportional increase in bandgap energy relative to $CuInSe_2$. Such adjusted ratio has allowed to obtain the maximum bandgap energy $E_g=1.49$ eV for $x=0.4$.
- The average crystallite size increases with the Cu content in CIS films, achieving a maximum $S=69$ nm with $Cu/In=1.2-1.5$. The average crystallite size decreases in CIAS films with the Al incorporation in the chalcopyrite lattice. The minimum value achieved has been $S=23$ nm in the homogeneous material with $x=0.4$.

Substrate optimization

The incorporation of a Mo back contact between the absorber and the glass substrate results in significant changes in the selenization of the absorber which depend on the reactivity and permeability to Se of the Mo underlayer.

- The Mo substrates have shown a mixture of *bcc* and *fcc* structures in different ratios. Their reactivity during the selenization process grows with the ratio and/or cristalinity of *bcc* phase, which improves the $MoSe_2$ formation. The Se consumption produced in $MoSe_2$ formation decreases its availability for the effective Al incorporation in the chalcopyrite lattice.
- The addition of a thin Al interlayer (10 nm) between the molybdenum and the absorber is useful to reduce the Se penetration into de Mo layer and, consequently, to approach the quaternary chalcopyrite formation obtained onto bared glass substrate.
- The Al interlayer limits but does not block the $MoSe_2$ formation in the outermost region of the Mo. This improves the interconection between the back contact and the absorber with a low contact resistance, appropriate for its application in photovoltaic devices.

Application in heterojunctions

The preparation and characterization of different heterojunctions have proven the ability of CIAS samples to act as absorber layers in photovoltaic devices with promising results.

- CIAS absorber layers have shown photovoltaic activity in heterojunctions with several semiconductors (ZnS , In_2S_3 y CdS), commonly used in CIS-type devices.
- CIAS- CdS heterojunctions have allowed to achieve the best results, and the highest conversion efficiency $\eta = 6.4\%$ has been obtained with $x = 0.3$.
- The comparison of heterojunctions developed onto absorbers with and without Al shows that the effective widening of the bandgap in CIAS absorbers allows to improve the open circuit voltage and the conversion efficiency relative to $CuInSe_2$.

Bibliografía

- [1] S. Kodigala, *Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, Thin Films and Nanostructures (Elsevier, 2010).
- [2] L. Peter, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **369**, 1840 (2011).
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics* **25**, 676 (1954).
- [4] W. Shockley, H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **32**, 510 (1961).
- [5] <http://www.nrel.gov/ncpv/> .
- [6] S. Siebentritt, U. Rau, eds., *Wide-Gap Chalcopyrites* (Springer, 2006).
- [7] Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, B. Sreedhar, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 5124 (2006).
- [8] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **13**, 209 (2005).
- [9] S. Marsillac, P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, *Applied Physics Letters* **81**, 1350 (2002).
- [10] D. Dwyer, I. Repins, H. Efstathiadis, P. Haldar, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 598 (2010).
- [11] D. Boyd, D. Thompson, Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 11 3rd Edition (John Wiley, 1980).
- [12] L. Kronik, D. Cahen, H. W. Schock, *Advanced Materials* **10**, 31 (1998).
- [13] J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H. Schock, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Third IEEE* (1993), p. 364.

- [14] M. Ruckh, D. Hariskos, U. Ruhle, H. W. Schock, R. Menner, B. Dimmler, *Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Twenty Fifth IEEE* (1996), p. 825.
- [15] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J. Werner, M. Acciarri, *Journal of Applied Physics* **99**, 014906 (2006).
- [16] J. Palm, V. Probst, A. Brummer, W. Stetter, R. Tölle, T. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein, F. Karg, *Thin Solid Films* **431-432**, 514 (2003).
- [17] V. Probst, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, J. Holz, H. Harms, F. Karg, H. W. Schock, *Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Twenty Fourth IEEE* (1994), vol. 1, p. 144.
- [18] M. Contreras, B. Egaas, P. Dippo, J. Webb, J. Granata, K. Ramanathan, S. Asher, A. Swartzlander, R. Noufi, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE* (1997), p. 359.
- [19] T. Kume, K. Iwazawa, Y. Suzuki, K. Matsunaga, T. Komaru, Y. Nakayama, *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2008), p. 2027.
- [20] P. Reinhard, A. Chirila, P. Blosch, F. Pianezzi, S. Nishiwaki, S. Buechelers, A. Tiwari, *IEEE Journal of Photovoltaics* **3**, 572 (2013).
- [21] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, A. N. Tiwari, *Nature Materials* **12**, 1107 (2013).
- [22] C. Kaufmann, R. Caballero, T. Unold, H. Mönig, R. Hesse, R. Klenk, H.-W. Schock, *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2008), p. 2170.
- [23] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, *Thin Solid Films* **480-481**, 491 (2005).
- [24] R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films* **517**, 2415 (2009).
- [25] P. Blösch, S. Nishiwaki, T. Jaeger, L. Kranz, F. Pianezzi, A. Chirila, P. Reinhard, S. Buecheler, A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **535**, 220 (2013).

- [26] F. Pianezzi, A. Chirila, P. Blösch, S. Seyrling, S. Buecheler, L. Kranz, C. Fella, A. N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 253 (2012).
- [27] T. Yagioka, T. Nakada, *Applied Physics Express* **2**, 072201 (2009).
- [28] D. Schmid, M. Ruckh, H. Schock, *Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Hawaii, IEEE* (1994), p. 198.
- [29] T. Bardin, J. Pronko, R. Budhani, J. Lin, R. Bunshah, *Thin Solid Films* **165**, 243 (1988).
- [30] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. Ballard, P. Predecki, *Thin Solid Films* **260**, 26 (1995).
- [31] H. C. Huang, C. S. Lin, W. C. Chang, *Electrochimica Acta* **75**, 20 (2012).
- [32] K. Orgassa, H. Schock, J. Werner, *Thin Solid Films* **431 - 432**, 387 (2003).
- [33] J. Koo, S. Jeon, M. Oh, H. I. Cho, C. Son, W. K. Kim, *Thin Solid Films* **535**, 148 (2013).
- [34] S. Lee, J. Koo, S. Kim, S. H. Kim, T. Cheon, J. S. Oh, S. J. Kim, W. K. Kim, *Thin Solid Films* **535**, 206 (2013).
- [35] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami, *Thin Solid Films* **387**, 118 (2001).
- [36] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. Kurdesau, A. Tiwari, M. Döbeli, *Thin Solid Films* **480-481**, 433 (2005).
- [37] D. H. Shin, Y. M. Shin, J. H. Kim, B. T. Ahn, K. H. Yoon, *Journal of the Electrochemical Society* **159(1)**, B1 (2012).
- [38] W. Kautek, H. Gerischer, , H. Tributsch, *Journal of Electrochemical Society* **127**, 2471 (1980).
- [39] S. M. Delphine, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, *Materials Research Bulletin* **40**, 135 (2005).
- [40] R. Matson, O. Jamjoum, A. Buonaquisti, P. Russell, L. Kazmerski, P. Sheldon, R. Ahrenkiel, *Solar Cells* **11**, 301 (1984).
- [41] W. N. Shafarman, J. Philip, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (1996), p. 917.

- [42] L. Assmann, J. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, *Applied Surface Science* **246**, 159 (2005).
- [43] J. H. Yoon, K. H. Yoon, W. M. Kim, J. K. Park, Y. J. Baik, T. Y. Seong, J. H. Jeong, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 425302 (2011).
- [44] W. Witte, R. Kniese, A. Eicke, M. Powalla, *Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (2006), p. 553.
- [45] L. Weinhardt, M. Blum, M. Bär, C. Heske, O. Fuchs, E. Umbach, J. Denlinger, K. Ramanathan, R. Noufi, *Thin Solid Films* **515**, 6119 (2007).
- [46] A. Rockett, A. Agarwal, L. Yang, E. Banda, G. Kenshole, C. Kiely, H. Talieh, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty First IEEE* (1990), p. 764.
- [47] J. Malmström, S. Schleussner, L. Stolt, *Applied Physics Letters* **85**, 2634 (2004).
- [48] K. Mitchell, R. Potter, J. Ermer, R. Wieting, C. Eberspacher, *Proceedings of the 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1987), p. 13.
- [49] V. M. Fthenakis, P. D. Moskowitz, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **3**, 295 (1995).
- [50] K. Orgassa, U. Rau, Q. Nguyen, H. Werner Schock, J. H. Werner, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **10**, 457 (2002).
- [51] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, *Thin Solid Films* **480-481**, 99 (2005).
- [52] C. Sanz, C. Guillén, M. T. Gutiérrez, J. Herrero, *physica status solidi (a)* **210**, 320 (2013).
- [53] I. Repins, S. Glynn, J. Duenow, T. Coutts, W. Metzger, M. Contreras, *Conference Paper NREL/CP* (2009).
- [54] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **19**, 894 (2011).
- [55] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16**, 235 (2008).

- [56] J. Kessler, O. Lundberg, J. Wennerberg, L. Stolt, *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2000), p. 775.
- [57] S. Ishizuka, K. Sakurai, A. Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima, S. Niki, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **87**, 541 (2005).
- [58] H. Grimm, A. Sommerfeld, *Zeitschrift für Physik* **36**, 36 (1926).
- [59] J. Merino, S. Díaz-Moreno, G. Subías, M. León, *Thin Solid Films* **480-481**, 295 (2005).
- [60] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Physical Review B* **28**, 5822 (1983).
- [61] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (Springer, 2004).
- [62] R. Scheer, H. W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics. Physics, Technologies, and Thin Film Devices* (Wiley-VCH, 2011).
- [63] T. Gödecke, T. Haalboom, , F. Ernst, *Z. Metallkd.* **91(8)**, 622 (2000).
- [64] A. Rockett, R. W. Birkmire, *Journal of Applied Physics* **70**, R81 (1991).
- [65] I. Bodnar, I. Tsyrelchuk, I. Victorov, *Journal of Materials Science Letters* **13**, 762 (1994).
- [66] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **57**, 9642 (1998).
- [67] H. Neumann, *Solar Cells* **16**, 317 (1986).
- [68] N. Yamamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **15**, 1909 (1976).
- [69] J. A. Rodríguez, L. Quiroga, A. Camacho, R. Baquero, *Phys. Rev. B* **59**, 1555 (1999).
- [70] V. Jayalakshmi, S. Davapriya, R. Murugan, B. Palanivel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 669 (2006).
- [71] K. Srinivas, J. N. Kumar, G. H. Chandra, S. Uthanna, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **17**, 1035 (2006).
- [72] Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 1656 (2006).

- [73] Y. B. K. Reddy, V. S. Raja, *Physica B: Condensed Matter* **381**, 76 (2006).
- [74] A. H. Reshak, S. Auluck, *Solid State Communications* **145**, 571 (2008).
- [75] J. L. Shay, J. H. j. a. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications* (Pergamon Press, Oxford, New York, 1975).
- [76] J. E. Rowe, J. L. Shay, *Phys. Rev. B* **3**, 451 (1971).
- [77] H. V. Bardeleben, *Solar Cells* **16**, 381 (1986).
- [78] H. Neumann, R. Tomlinson, *Solar Cells* **28**, 301 (1990).
- [79] H. Möller, *Solar Cells* **31**, 77 (1991).
- [80] C. Rincón, C. Bellabarba, J. González, G. S. Pérez, *Solar Cells* **16**, 335 (1986).
- [81] T. Maeda, T. Wada, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, 1924 (2005).
- [82] L. Barkat, M. Morsli, C. Amory, S. Marsillac, A. Khelil, J. Bernède, C. E. Moctar, *Thin Solid Films* **431-432**, 99 (2003).
- [83] U. Rau, H. W. Schock, M. Tom, C. Luis, *Practical Handbook of Photovoltaics* (Elsevier Science, Amsterdam, 2003), p. 367.
- [84] K. J. Hong, J. J. Bang, T. S. Jeong, C. J. Youn, J. D. Moon, H. S. Kim, J. H. Ha, *Journal of Korean Physical Society* **48**, 919 (2006).
- [85] S. Lany, A. Zunger, *Photovoltaic Specialists Conference, 33rd IEEE* (2008), p. 1.
- [86] B. Korzoun, L. Makovetskaya, V. Savchuk, V. Rubtsov, G. Popelnyuk, A. Chernyakova, *Journal of Electronic Materials* **24**, 903 (1995).
- [87] H. Okimura, T. Matsumae, R. Makabe, *Thin Solid Films* **71**, 53 (1980).
- [88] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaics Science and Engineering* (John Wiley, 2003).
- [89] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, D. Cahen, *Advanced Materials* **5**, 114 (1993).
- [90] R. Klenk, R. Menner, D. Cahen, H. W. Schock, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty First IEEE* (1990), p. 481.

- [91] T. Wada, Y. Hashimoto, K. Kusao, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, *MRS Proceedings* **426**, 291 (1996).
- [92] R. Klenk, T. Walter, D. Schmid, H. W. Schock, *Japanese Journal of Applied Physics* **32S3**, 57 (1993).
- [93] T. Moss, G. J. Burrell, B. Ellis, *Semiconductor Opto-Electronic* (Butterworths, 1973).
- [94] M. Varela, E. Bertran, M. Manchon, J. Esteve, J. L. Morenza, *Journal of Physics D: Applied Physics* **19**, 127 (1986).
- [95] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A. Pal, *Vacuum* **43**, 313 (1992).
- [96] B. M. Basol, V. K. Kapur, *Applied Physics Letters* **54**, 1918 (1989).
- [97] G. A. Medvedkin, Y. V. Rud, M. A. Tairov, *physica status solidi (b)* **144**, 809 (1987).
- [98] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy, R. Noufi, *Solar Cells* **24**, 67 (1988).
- [99] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921).
- [100] P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, S. Marsillac, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, *Journal of Applied Physics* **91**, 10153 (2002).
- [101] W. Hörig, H. Neumann, H. Sobotta, B. Schumann, G. Kühn, *Thin Solid Films* **48**, 67 (1978).
- [102] H. Neumann, B. Perlt, N. Abdul-Hussein, R. Tomlinson, A. Hill, *Crystal Research and Technology* **17**, 469 (1982).
- [103] C. O. El Moctar, K. Kambas, S. Marsillac, A. Anagnostopoulos, J. C. Bernède, K. Benchouck, *Thin Solid Films* **371**, 195 (2000).
- [104] J. C. Bernède, S. Marsillac, C. El Moctar, A. Conan, *physica status solidi (a)* **161**, 185 (1997).
- [105] S. Marsillac, T. Wahiba, C. E. Moctar, J. Bernede, A. Khelil, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **71**, 425 (2002).
- [106] F. Hergert, R. Hock, A. Weber, M. Purwins, J. Palm, V. Probst, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, 1903 (2005).

- [107] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 2394 (2006).
- [108] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, *physica status solidi (a)* **203**, 2598 (2006).
- [109] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, M. Purwins, R. Enderle, *physica status solidi (a)* **203**, 2581 (2006).
- [110] F. Hergert, S. Jost, R. Hock, M. Purwins, J. Palm, *Thin Solid Films* **515**, 5843 (2007).
- [111] S. Martín, C. Guillén, *Journal of Crystal Growth* **336**, 82 (2011).
- [112] J. Olejníček, C. A. Kamler, S. A. Darveau, C. L. Exstrom, L. E. Slaymaker, A. R. Vandeventer, N. J. Ianno, R. J. Soukup, *Thin Solid Films* **519**, 5329 (2011).
- [113] R. Aninat, G. Zoppi, A. Tempez, P. Chapon, N. S. Beattie, R. Miles, I. Forbes, *Journal of Alloys and Compounds* **566**, 180 (2013).
- [114] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, H. Schock, *Solar Energy Materials and Solar Cells Ruckh1996* **41-42**, 335 (1996).
- [115] R. Scheer, K. Diesner, H. Lewerenz, *Thin Solid Films* **268**, 130 (1995).
- [116] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, A. M. Hermann, *Applied Physics Letters* **65**, 198 (1994).
- [117] A. N. Tiwari, S. Blunier, K. Kessler, V. Zelezny, H. Zogg, *Applied Physics Letters* **65**, 2299 (1994).
- [118] S. Niki, Y. Makita, A. Yamada, O. Hellman, P. Fons, A. Obara, Y. Okada, R. Shioda, H. Oyanagi, T. Kurafuji, S. Chichibu, H. Nakanishi, *Journal of Crystal Growth* **150**, 1201 (1995).
- [119] D. Fischer, T. Dylla, N. Meyer, M. Beck, A. Jäger-Waldau, M. Lux-Steiner, *Thin Solid Films* **387**, 63 (2001).
- [120] C. W. Bates, *Materials Letters* **30**, 87 (1997).
- [121] I. Oja, M. Nanu, A. Katerski, M. Krunk, A. Mere, J. Raudoja, A. Goossens, *Thin Solid Films* **480-481**, 82 (2005).

- [122] A. Brummer, V. Honkimäki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm, R. Hock, *Thin Solid Films* **437**, 297 (2003).
- [123] T. L. Chu, S. S. Chu, S. C. Lin, J. Yue, *Journal of the Electrochemical Society* **131**, 2182 (1984).
- [124] J. Binsma, H. van der Linden, *Thin Solid Films* **97**, 237 (1982).
- [125] V. K. Kapur, B. M. Basol, E. S. Tseng, *Solar Cells* **21**, 65 (1987).
- [126] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, O. Eibl, *MRS Proceedings* **426**, 165 (1996).
- [127] H. Sugimoto, T. Aramoto, Y. Kawaguchi, Y. Chiba, S. Kijima, Y. Fujiwara, Y. Tanaka, H. Hakuma, K. Kakegawa, K. Kushiya, *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009), p. 2465.
- [128] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, *Thin Solid Films* **480-481**, 520 (2005).
- [129] H. Monig, C. A. Kaufmann, C. H. Fischer, A. Grimm, R. Caballero, B. Johnson, A. Eicke, M. C. Lux-Steiner, I. Lauermann, *Journal of Applied Physics* **110**, 7 (2011).
- [130] A. Abken, F. Heinemeyer, A. Kampmann, G. Leimkühler, J. Rechid, V. Sittinger, T. Wietler, R. ReinekeKoch, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998), p. 1133.
- [131] D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec, *Solar Energy* **77**, 725 (2004).
- [132] B. Basol, M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Freitag, P. Gonzalez, T. Johnson, Y. Matus, B. Metin, M. Narasimhan, D. Nayak, G. Norsworthy, D. Soltz, J. Wang, T. Wang, H. Zolla, *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 34th IEEE* (2009), p. 2310.
- [133] C. Eberspacher, K. Pauls, C. Fredric, *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998), p. 303.
- [134] V. K. Kapur, M. Fisher, R. Roe, *MRS Online Proceedings Library* **668** (2001).

-
- [135] R. N. Bhattacharya, H. Wiesner, T. A. Berens, R. J. Matson, J. Keane, K. Ramanathan, A. Swartzlander, A. Mason, R. N. Noufi, *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 1376 (1997).
- [136] C. Guillén, J. Herrero, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **73**, 141 (2002).
- [137] R. Caballero, C. Guillén, *Thin Solid Films* **403 - 404**, 107 (2002).
- [138] R. Caballero, C. Guillén, *Thin Solid Films* **431 - 432**, 200 (2003).
- [139] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani, C. R. Leidholm, J. Sharp, J. R. Sites, A. Swartzlander, R. Matson, H. Ullal, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **14**, 2251 (1996).
- [140] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman, J. M. Schultz, *Applied Physics Letters* **67**, 3978 (1995).
- [141] S. F. Chichibu, M. Sugiyama, M. Ohbasami, A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, T. Negami, T. Wada, *Journal of Crystal Growth* **243**, 404 (2002).
- [142] A. A. Kadam, N. G. Dhere, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 738 (2010).
- [143] Z. Baji, Z. Lábadi, G. Molnár, B. Pécz, A. Tóth, J. Tóth, A. Csik, I. Bársony, *Vacuum* **92**, 44 (2013).
- [144] C. Guillén, J. Herrero, *Vacuum* **67**, 659 (2002).
- [145] A. Rockett, F. Abou-Elfotouh, D. Albin, M. Bode, J. Ermer, R. Klenk, T. Lommasson, T. Russell, R. Tomlinson, J. Tuttle, L. Stolt, T. Walter, T. Peterson, *Thin Solid Films* **237**, 1 (1994).
- [146] V. Alberts, M. Chenene, O. Schenker, E. Bucher, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **11**, 285 (2000).
- [147] R. Caballero, *PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid* (2004).
- [148] J. López-García, C. Guillén, *physica status solidi (a)* **206**, 84 (2009).
- [149] R. Caballero, C. Guillén, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **86**, 1 (2005).
- [150] A. Gupta, S. Isomura, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **53**, 385 (1998).

-
- [151] P. Fons, S. Nikl, A. Yamada, M. Nishitanp, T. Wada, T. Kurafuji, *MRS Proceedings* **426**, 213 (1996).
- [152] B. Canava, O. Roussel, J. F. Guillemoles, D. Lincot, A. Etcheberry, *physica status solidi (c)* **3**, 2551 (2006).
- [153] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, T. Hua, Y. Hashimoto, K. Ito, *Applied Surface Science* **92**, 232 (1996).
- [154] J. López-García, *PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid* (2010).
- [155] C. Guillén, J. Herrero, *Vacuum* **84**, 924 (2010).
- [156] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall Inc, 1971).
- [157] N. Mott, E. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Oxford Clarendon Press, 1979).
- [158] J. González-Hernández, P. Gorley, P. Horley, O. Vartsabyuk, Y. Vorobiev, *Thin Solid Films* **403-404**, 471 (2002).
- [159] L. S. Birks, H. Friedman, *Journal of Applied Physics* **17**, 687 (1946).
- [160] C. Barrett, T. Massalski, *Structure of Metals, Third Edition: Crystallographic Methods, Principles and Data* (Pergamon, 1980).
- [161] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo, L. L. Kazmerski, *Papers from the 44th national symposium of the AVS* (1998), vol. 16, p. 1251.
- [162] J. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003).
- [163] S. Sze, K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1969).
- [164] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-023-0208 for CuInSe₂* .
- [165] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-40-1487 for CuInSe₂* .
- [166] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-049-1456 for CuSe* .

- [167] F. Itoh, O. Saitoh, M. Kita, H. Nagamori, H. Oike, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **50**, 119 (1998).
- [168] J. López-García, C. Guillén, *Thin Solid Films* **517**, 2240 (2009).
- [169] M. Calixto, P. Sebastian, R. Bhattacharya, R. Noufi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **59**, 75 (1999).
- [170] R. Caballero, C. Guillén, M. T. Gutiérrez, C. A. Kaufmann, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **14**, 145 (2006).
- [171] D. J. Schroeder, G. D. Berry, A. A. Rockett, *Applied Physics Letters* **69**, 4068 (1996).
- [172] C. Amory, J. C. Bernède, E. Halgand, S. Marsillac, *Thin Solid Films* **431-432**, 22 (2003).
- [173] M. A. Contreras, M. J. Romero, R. Noufi, *Thin Solid Films* **511-512**, 51 (2006).
- [174] W. Witte, R. Kniese, M. Powalla, *Thin Solid Films* **517**, 867 (2008).
- [175] C. L. Perkins, B. Egaas, I. Repins, B. To, *Applied Surface Science* **257**, 878 (2010).
- [176] S. Schleussner, U. Zimmermann, T. Wajen, K. Leifer, M. Edoff, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 721.
- [177] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-42-1475 for Cu₂In* .
- [178] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-42-1476 for Cu₉In₄* .
- [179] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-41-0883 for Cu₁₁In₉* .
- [180] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-004-0787 for Al* .
- [181] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-05-0642 for In* .
- [182] I. Zoppi, P. Nasikkar, R. Miles, *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2006), p. 1998.

- [183] J. López-García, C. Maffiotte, C. Guillén, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1263 (2010).
- [184] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-06-0416 for In₂O₃ .*
- [185] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 72-1469 for In₂Se₃ .*
- [186] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-44-1269 for CuAlSe₂ .*
- [187] D. K. Suri, K. C. Nagpal, G. K. Chadha, *Journal of Applied Crystallography* **22**, 578 (1989).
- [188] S. Chichibu, M. Shishikura, J. Ino, S. Matsumoto, *Journal of Applied Physics* **70**, 1648 (1991).
- [189] G. H. Chandra, C. Udayakumar, N. Padhy, S. Uthanna, *Materials Science in Semiconductor Processing* **13**, 288 (2010).
- [190] Dhananjay, J. Nagaraju, S. B. Krupanidhi, *Solid State Communications* **127**, 243 (2003).
- [191] T. Hayashi, T. Minemoto, G. Zoppi, I. Forbes, K. Tanaka, S. Yamada, T. Araki, H. Takakura, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 922 (2009).
- [192] T. Hsieh, C. C. Chuang, C. S. Wu, J. C. Chang, J. W. Guo, W. C. Chen, *Solid-State Electronics* **56**, 175 (2011).
- [193] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, S. Nishiwaki, W. N. Shafarman, *Phys. Rev. B* **78**, 075404 (2008).
- [194] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-042-1120 for Mo bcc .*
- [195] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 96-900-8475 for Mo fcc .*
- [196] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), file number 00-77-1715 for MoSe₂ .*

-
- [197] C. Fischer, I. Kurganskaya, T. Schäfer, A. Lüttge, *Applied Geochemistry* **43**, 132 (2014).
- [198] N. Talebian, M. Kheiri, *Solid State Sciences* **27**, 79 (2014).
- [199] B. Barrocas, O. Monteiro, M. M. Jorge, S. Sérgio, *Applied Surface Science* **264**, 111 (2013).
- [200] R. F. Nalewajski, A. Michalak, *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 636 (1998).
- [201] D. Perng, J.W.Chen, C. Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 257 (2011).
- [202] D. Abou-Ras, C. T. Koch, V. Küstner, P. A. van Aken, U. Jahn, M. A. Contreras, R. Caballero, C. A. Kaufmann, R. Scheer, T. Unold, H. W. Schock, *Thin Solid Films* **517**, 2545 (2009).
- [203] H. B. Michaelson, *Journal of Applied Physics* **48**, 4729 (1977).
- [204] G. Gordillo, M. Grizález, L. Hernandez, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51**, 327 (1998).
- [205] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, file number 00-036-1451 for ZnO .